



GALWANO TECHNIKA

DLA

RZEMIEŚLNIKÓW

**Wydawnictwa Naukowo-Techniczne
Warszawa 1986**

С.ВИРБИЛИС

ГАЛЬВАНОТЕХНИКА ДЛЯ МАСТЕРОВ

СПРАВОЧНИК

Перевод с польского
канд. техн. наук **Г.Н.МЕХЕДА**
Под редакцией
канд. техн. наук **А.Ф.ИВАНОВА**



МОСКВА "МЕТАЛЛУРГИЯ" 1990

УДК 621.357

УДК 621.357

Гальванотехника для мастеров: Справ. изд./В и р б и л и с С. Пер. с польск./Под ред. А. Ф. Иванова. М.: Металлургия, 1990. 208 с.

Представлены сведения об основных процессах, применяющихся в гальванотехнике, включая подготовительные и заключительные операции, об оборудовании, технике безопасности и охране труда. Рассмотрены наиболее широко применяемые способы нанесения гальванических покрытий, таких как медиение, никелирование, хромирование, цинкование, кадмирование, лужение, серебрение и золочение.

Для инженерно-технических работников металлургической и машиностроительной промышленности, мастеров-гальванотехников, бригадиров гальванотехнических участков и бригадиров-корректировщиков. Ил. 18. Табл. 24. Библиогр. список: 12 назв.

СПРАВОЧНОЕ ИЗДАНИЕ

Станислав Вирбилис

ГАЛЬВАНОТЕХНИКА ДЛЯ МАСТЕРОВ

Перевод с польского Г. Н. Мехеда

Редактор издательства А. В. Савенков
Художественный редактор А. А. Якубенко
Технический редактор М. И. Терехова
Корректор В. М. Гриднева

ИБ № 3703

Сдано в набор 03.11.89. Подписано в печать 14.12.89. Формат бумаги 84×108¹/₃₂. Бумага типографская № 2. Гарнитура литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 10,92. Усл. кр.-отт. 11,13. Уч.-изд. л. 11,45. Тираж 32 600 экз. Заказ № 431. Цена 80 к. Изд. № 2046.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Металлургия»
119857 ГСП, Москва, Г-34, 2-й Обыденский пер., д. 14

Владимирская типография при Госкомитете СССР по печати.
600000, г. Владимир, Октябрьский проспект, д. 7

В. 2608000000—035 60—90
040(01)—90

© Wydawnictwa
Naukowo-Techniczne,
Warszawa, 1986.

© Перевод на русский язык.
Издательство «Металлургия»,
1990

ISBN 5-229-00521-1 (рус.)
ISBN 83-204-0729-X (польск.)

Предисловие к русскому изданию	8
Предисловие	10
Глава 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ	11
Закон Фарадея (с. 11). Выход по току (с. 12). Пути улучшения распределения металла на поверхности катода (с. 13). Возможность выравнивания микронеровностей (с. 17). Свойства гальванических покрытий (с. 17). Растворы, применяемые в гальванотехнике (с. 19). Определение pH ванны (с. 23). Исследование некоторых свойств гальванических покрытий (с. 23). Толщина гальванических покрытий (с. 25). Стандарты на гальванические покрытия (с. 28).	
Глава 2. ХИМИЧЕСКАЯ ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ	30
Общие сведения (с. 30). Обезжиривание (с. 31). Травление (с. 35). Подготовка поверхности алюминиевых сплавов (с. 41). Подготовка поверхности цинковых отливок (с. 42). Электролитическая полировка металлов (с. 43).	
Глава 3. МЕДНЕНИЕ	47
Свойства и применение медных покрытий (с. 47). Электролиты меднения (с. 47). Медные аноды (с. 55). Удаление медных покрытий (с. 56).	
Глава 4. НИКЕЛИРОВАНИЕ	56
Свойства и применение никелевых покрытий (с. 56). Ванны никелирования (с. 57). Никелевые аноды (с. 67). Снятие никелевых покрытий (с. 68). Черные никелевые покрытия (с. 68). Химическое никелирование (с. 69). Свойства покрытий (с. 72).	
Глава 5. ХРОМИРОВАНИЕ	73
Свойства и применение хромовых покрытий (с. 73). Ванны хромирования (с. 74). Декоративное хромирование (с. 77). Функциональное хромирование (с. 79). Эксплуатация ванн хромирования (с. 83). Окончательная обработка хромированных изделий (с. 87). Аноды для хромирования (с. 88). Снятие хромовых покрытий (с. 89). Стандарты на многослойные покрытия (с. 90). Прогресс в области декоративного покрытия (с. 90). Хромовые покрытия без трещин (с. 91). Микропористые хромовые покрытия (с. 91).	
Глава 6. ЦИНКОВАНИЕ И КАДМИРОВАНИЕ	92
Цинкование (с. 92): Свойства и применение цинковых покрытий (с. 92). Цианидные ванны (с. 92). Снятие цинковых покрытий (с. 99). Цинковые аноды (с. 100). Стандарты на цинковые покрытия (с. 100). Кадмирование (с. 101): Ванны кадмирования (с. 101). Аноды для кадмирования (с. 105). Снятие кадмиевых покрытий (с. 105). Стандарты на кадмиевые покрытия (с. 105). Хромирование цинковых и кадмиевых покрытий (с. 106). Стандарты на хроматные покрытия (с. 108).	

Свойства и применение оловянных покрытий (с. 108). Ванны лужения (с. 109). Оловянные аноды (с. 114). Снятие оловянных покрытий (с. 115). Стандарты на оловянные покрытия (с. 115).

Серебрение (с. 116): Свойства и применение серебряных покрытий (с. 116). Ванны серебрения (с. 117). Аноды для серебрения (с. 124). Потемнение серебряных покрытий (с. 124). Стандарты на серебряные покрытия (с. 126). Получение некоторых соединений серебра в мастерской (с. 127). Снятие серебряных покрытий (с. 128). Золочение (с. 129): Свойства и применение золотых покрытий (с. 129). Ванны декоративного золочения (с. 130). Низкокаратные покрытия (с. 134). Снятие золотых покрытий (с. 136). Утилизация золота из загрязненных или истощенных ванн (с. 136).

Общие сведения (с. 137). Латунирование (с. 137): Свойства и применение латунных покрытий (с. 137). Ванны латунирования (с. 138). Аноды для латунирования (с. 141). Бронзирование (с. 141): Ванны бронзирования (с. 141). Покрытие железоникелевым сплавом (с. 143) Аноды никелевые и железные (с. 144).

Общие сведения (с. 145). Ванны анодирования (с. 146). Параметры анодирования (с. 146). Подвески для анодирования (с. 147). Подготовка поверхности перед анодированием (с. 148). Окрашивание анодированных алюминиевых изделий (с. 150). Рекомендации для практиков (с. 152). Уплотнение окрашенных поверхностей (с. 153). Дефекты, возникающие при анодировании и окрашивании (с. 154). Новые методы получения цветных анодированных поверхностей (с. 155). Стандарты на анодизационные покрытия (с. 157).

Общие сведения (с. 157). Основные способы химического окрашивания (с. 158). Отделка окрашенных изделий (с. 165).

Общие сведения (с. 165). Гальванические колокола (с. 165). Погружные колокола и барабаны для массовой обработки (с. 169). Очистка мелких изделий, предназначенных для массовой обработки (с. 171). Замечания относительно некоторых ванн для обработки во вращающихся установках (с. 172).

Глава 13. ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ГАЛЬВАНОПОКРЫТИЙ И НЕКОТОРЫХ ВСПОМОГАТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ	177
Ванны (с. 177). Другие устройства, производимые в «Техта ZUGiL» (с. 178). Оборудование, разработанное в Институте точной механики (с. 178). Источники тока и измерительные устройства (с. 179). Подвески для нанесения гальванопокрытий (с. 182). Применение титана в гальванотехнике (с. 188). Промывка (с. 190). Фильтрация гальванических ванн (с. 193). Фильтрационные устройства (с. 194). Декантация (с. 195).	
Глава 14. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ И ГИГИЕНА ТРУДА В ГАЛЬВАНИЧЕСКОЙ МАСТЕРСКОЙ	196
Общие замечания (с. 196). Составление ванн (с. 197). Металлы, применяемые в гальванотехнике (с. 197). Химикаты, применяемые в гальванических цехах (с. 199). Оказание первой помощи (с. 202).	
Приложения	205
Библиографический список	208

ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Книга посвящена описанию способов нанесения металлических и неметаллических неорганических покрытий гальваническим и химическим методами, причем в условиях мелких предприятий и мастерских. Хотя название книги нами представлено как «Гальванотехника для мастеров», ее дословное название «гальванотехника для ремесленников», которые занимаются в ПНР производственной деятельностью в небольших масштабах. В справочнике собран большой практический материал по гальванотехнике, даны советы и рекомендации по отдельным вопросам химического и электрохимического нанесения покрытий, по технологическим схемам и отдельным технологическим операциям. Материал изложен так, чтобы справочником мог пользоваться широкий круг читателей, мастера, технологи, квалифицированные рабочие, корректировщики гальванических ванн, ремесленники. Предполагается, что читатели знакомы с основами химии, и, в частности, электрохимии, и физики. Изложение теории электроосаждения металлов и сплавов в книге сведено к минимуму, а приведенный материал, в том числе числовой, имеет практический характер. В СССР пока еще нет кооперативов по гальванотехнике, но, несомненно, с принятием закона «О кооперации» возникнут мелкие гальванические участки, подобные гальваническим мастерским, имеющимся при небольших заводах, фабриках, ремонтных организациях, а также совхозах и колхозах.

Отличительной чертой книги является передача большого практического опыта по технологии придания поверхности изделий требуемых свойств.

В первой главе автор излагает общие вопросы гальванотехники, рассматривая важнейшие параметры электроосаждения и свойства электроосажденных покрытий. Во второй описаны процессы химической и электрохимической обработки поверхности металлоизделий из наиболее широко применяемых материалов. Большой раздел книги посвящен практике осаждения наиболее часто используемых покрытий (медью, никелем, хромом, цинком, кадмием, оловом, серебром, золотом, латунию, бронзой, железоникелевым сплавом). Даны свойства и описано применение покрытий, весьма подробно типы электроли-

тов и оптимальные режимы осаждения, особенности эксплуатации электролитов, используемые стандарты. В двух главах рассмотрено анодирование и окрашивание алюминиевых сплавов, а также окрашивание сталей, сплавов меди и серебра, цинка. Особого внимания заслуживает описание оборудования и особенностей эксплуатации при обработке мелких деталей в колоколах и барабанах. Приведены составы растворов, методы их корректирования, температурный и электрический режимы. Подробно описано оборудование для гальванических участков (ванны, источники тока, фильтрационные устройства и т. п.), оснастка, используемая в гальванотехнике. Большое внимание автор уделяет технике безопасности и гигиене труда в гальванических мастерских, что является весьма актуальным для не всегда достаточно оснащенных соответствующим оборудованием и материалами небольших производств. Полезность книги для специалистов в разных отраслях народного хозяйства несомненна. Читатель найдет в ней много практических сведений.

А. Ф. Иванов

В соответствии с энциклопедией PNN ремесло является производственной деятельностью собственника небольшого предприятия, который имеет на то необходимое разрешение.

От ремесленника требуется высокое мастерство, приобретаемое в результате многолетней работы вначале под руководством инструкторов, а затем самостоятельной, требующей быстрой реакции с целью обнаружения причин технических неполадок и удачного выбора необходимых средств для их устранения.

Работники гальванических участков должны постоянно повышать уровень своих знаний чему может способствовать эта книга. Для освоения гальванотехники необходимы, по крайней мере, общие сведения по химии и физике, содержащиеся, в частности, в пособии А. Ямрожи и В. Карпинского «Химия для гальваников» (Школьное и педагогическое издательство, Варшава, 1976). В настоящей книге рассмотрены лишь некоторые процессы, представляющие интерес для широкого круга ремесленников. В частности, приводя примеры ванн, автор исходил из того, что избыток рецептов поставит читателя в затруднительное положение, так как в мастерской ремесленника обычно нет условий для эксперимента, требующего специальной аппаратуры и дорогостоящих материалов.

Трудной проблемой был выбор оптимального способа изложения материала, так как гальванотехникой в настоящее время занимаются люди разной квалификации. Это и ремесленники с долголетней практикой, умеющие самостоятельно составлять и хранить растворы, не пользующиеся советами посторонних, и те, кто ограничивается решением хозяйственных проблем, оставляя все технические вопросы работникам, осуществляющим надзор над мастерской.

Все более многочисленную группу составляют ремесленники, с солидной средней или даже высшей подготовкой. Однако сведения, полученные в школе, не могут заменить самостоятельной практики в мастерской, хотя знание электрохимии значительно облегчит деятельность, связанную с функционированием собственной мастерской.

Материал, помещенный в книгу, настолько обширен, что каждый читатель найдет что-нибудь полезное для себя, тем более, что книга заинтересует не только ремесленников, но и широкий круг гальванотехников, занятых в кооперативах и на больших предприятиях.

При написании этой книги автор пользовался как собственным опытом, так и информацией, содержащейся в специальных работах по гальванотехнике, указанных в библиографическом списке.

Автор с благодарностью примет замечания и предложения, позволяющие улучшить последующие издания книги.

Закон Фарадея

Из практики известно, что толщина покрытия, а следовательно, и масса металла, электролитически осажденного на катоде, зависит от времени осаждения и силы тока, проходящего через ванну.

Если латунную пластинку плотностью $\sim 8,4 \text{ г/см}^3$ площадью 1 дм^2 предварительно очистить, высушить и взвесить на точных лабораторных весах, а затем подвергнуть 30-мин меднению в цианидной ванне при силе тока 1 А , то прирост массы после промывки, сушки, при повторном взвешивании составит $0,59 \text{ г}$. При длительности меднения 1 ч прирост массы возрастет до $1,18 \text{ г}$. Отметим, что при силе тока 2 А после 30 мин прирост массы равен $1,18 \text{ г}$, а по истечении часа — $2,37 \text{ г}$.

Измерение толщины покрытия даже таким простым прибором, как микрометр, показало бы большую разницу в зависимости от времени меднения и силы тока, протекающего через экспериментальную ванну.

В гальванотехнике обычно оперируют плотностью тока. Если загрузка имеет суммарную поверхность 50 дм^2 , а через ванну протекает ток в 150 А , то плотность тока составит 3 А/дм^2 . При техническом хромировании плотность тока достигает нескольких десятков ампер на квадратный дециметр.

Если же латунную пластинку с поверхностью в 1 дм^2 серебрить в цианидной ванне в течение 1 ч при силе тока 1 А , то прирост массы будет 4 г , из чего следует, что масса осажденного металла зависит не только от времени гальванической обработки и плотности тока, но и от вида покрытия и ванны. Эта зависимость выражается законом Фарадея, который является основной для расчетов, необходимых в každодневной практике:

$$m = kIt,$$

где m — масса вещества, осажденного на катоде, г; I — сила протекающего через электролит тока, А; t — длительность протекания тока, ч; k — электрохимический эквивалент или масса вещества (в граммах), осажденного в течение 1 ч при силе тока 1 А . В табл. 1 приведены электрохимические эквиваленты для металлов, наи-

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ЭКВИВАЛЕНТЫ*¹ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ,
ПРИМЕНЯЕМЫХ В ГАЛЬВАНОТЕХНИКЕ

<i>Me</i>	ρ , г/см ³	Валентность	k , г/(А·мин)	k , г/(А·ч)
Cr	7,0	VI	0,0054	0,3234
Sn	7,28	II* ²	0,0369	2,2141
		IV* ³	0,0185	1,1070
Zn	7,13	II	0,0203	1,2195
Cd	8,64	II	0,0349	2,0968
Cu	8,93	II* ²	0,0198	1,1858
		I* ⁴	0,0395	2,3715
Ni	8,90	II	0,0182	1,0947
Ag	10,50	I	0,0671	4,0245
Au	19,30	I* ⁴	0,1226	7,3567

*¹ При выходе по току 100 %.

*² В кислой, *³ щелочной, *⁴ цианидной ваннах.

более часто применяемых в гальванотехнике. Отметим, что их величина зависит от состава ванны, от валентности металла.

Выход по току

Немногие электрохимические процессы идут точно в соответствии с законом Фарадея, так как часть тока может быть израсходована на побочные процессы, например, на выделение водорода.

Отношение массы осажденного на катоде металла к теоретической массе, следующей из закона Фарадея, называется катодным выходом по току и приводится в процентах.

Выход по току зависит от состава электролита и параметров осаждения: сульфатная ванна для кислого меднения характеризуется выходом по току 100 %, а цианидная — меньшим значением.

Особенно низкий катодный выход по току имеет ванна для хромирования. Так, например, в ванне, содержащей хромовый ангидрид 250 г/л, серную кислоту 2,5 г/л, катодный выход по току ≈ 20 %.

Реже используется понятие анодный выход по току, определяемое отклонением массы металла, фактически растворенного на аноде во время электролиза, к массе

подсчитанной теоретически. В практической гальванотехнике закон Фарадея, имеет, следовательно, более развернутый вид, учитывающий катодный выход по току, η %:

$$m = kIt\eta.$$

Формула Фарадея применима для расчетов, необходимых в каждодневной практике, но можно воспользоваться таблицами (где указана толщина покрытия в зависимости от времени осаждения, плотности тока и катодного выхода по току), приводимыми в каждой главе, относящейся к осаждению покрытий.

В соответствии с очень полезным правилом, которое следует помнить, масса (в граммах) 1-мкм металлического покрытия, нанесенного на поверхность 1 м², численно равна плотности данного металла, г/см³. Например, для покрытия 1 м² поверхности 1-мкм слоем серебра, плотностью 10,5 г/см³ требуется 10,5 г этого металла, а на 1 дм² пришлось бы 10,5 : 100 = 0,105 г серебра. Подобным образом, зная плотность металла, мы можем проводить расчеты для каждого другого покрытия.

Пути улучшения распределения металла на поверхности катода

Толщина электролитически осажденного металлического покрытия (особенно на изделиях сложной формы) не одинакова. Одна из причин этого — геометрическая форма катода (рис. 1). Напротив плоского анода А находится катод К сложной формы. Расстояние от анода до плоскости В вдвое больше расстояния до плоскости С, и казалось бы на поверхности С должно осадиться металла в два раза больше, чем на плоскости В. В действительности дело обстоит гораздо сложнее, так как кроме геометрических факторов проявляется действие поляризации — сложного электрохимического явления.

Известно также, что катодный выход по току в значительной степени зависит от плотности тока. Так, например, в цианидной ванне цинкования увеличение плотности тока приводит к снижению катодного выхода по току, вследствие чего улучшается распределение металла на катоде и, следовательно, уменьшается разница в толщине покрытия.

В некоторых ваннах, например, хромовых получают покрытия с большой разнотолщинностью, в других, на-

пример, для щелочного лужения, цианидного меднения — с меньшей. В первом случае говорим, что ванна имеет небольшую кроющую способность, а во втором — большую. Простые кислотные ванны (электролиты) без

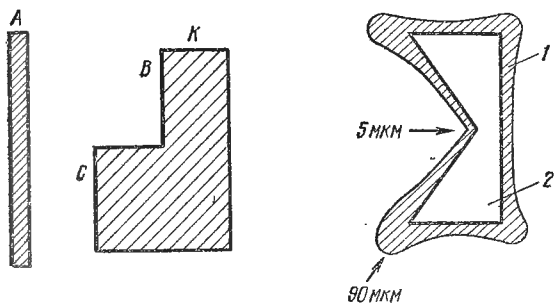


Рис. 1. Влияние геометрической формы катода на распределение металла

Рис. 2. Распределение никелевого покрытия на детали сложной формы:
1 — покрытие; 2 — катод

специальных органических добавок имеют, как правило, небольшую кроющую способность, а цианидные — высокую.

Кроме кроющей способности существует еще понятие способности к электролитическому покрытию, под которым понимаем минимальную плотность тока, при которой начинается осаждение металла в данном электролите. На практике считается, что ванна, хорошо покрывающая углубленные участки без специальных добавочных электродов, имеет хорошую способность к покрытию. К таким принадлежат, например, ванны для щелочного лужения и для цианидного серебрения. Примером ванны с недостаточной способностью к покрытию является хромовая ванна.

Интересное явление наблюдается при цинковании стали в современных слабокислых ваннах, которые имеют по существу умеренную кроющую способность, но очень хорошую способность к электролитическому покрытию и, следовательно, обеспечивают нанесение слоев цинка даже на сильно заглубленных участках.

Даже в ваннах с хорошей кроющей способностью покрытие осаждается неравномерно. На ребрах и выпуклых местах толщина больше, чем в углублениях. На

рис. 2 представлено распределение никелевого покрытия на поверхности детали сложной формы, подвергнутой никелированию в нормальных производственных условиях. На выпуклых поверхностях покрытие достигает толщины 90 мкм, а в углублениях только 5 мкм (форма покрытия показана на заштрихованных участках).

С целью достижения более равномерного распределения металла на поверхности катода необходимо применять аноды, форма и величина которых приближается к форме покрываемой детали (рис. 3). Такие профиль-

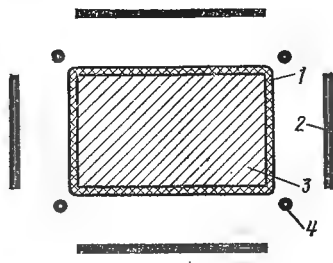
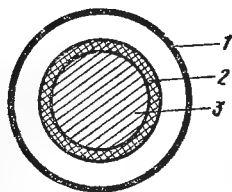


Рис. 3. Влияние соответствия формы катода на равномерность распределения металла на катоде:

1 — анод; 2 — покрытие; 3 — катод

Рис. 4. Влияние вспомогательных катодов на распределение металла на поверхности изделия:

1 — покрытие; 2 — анод; 3 — изделие; 4 — вспомогательный катод

ные аноды возможны при хромировании, так как из свинцового листа можно формировать аноды любой формы.

Наибольшее утолщение покрытия обычно наблюдается на острых краях. Во избежание этого возле ребер размещают вспомогательные металлические катоды, соединенные с покрываемой деталью. Значительная часть линий электрического поля сосредоточивается на вспомогательных катодах, не достигая ребер (рис. 4). Вместо вспомогательных катодов можно применять непроводящие экраны, которые не допускают чрезмерного возрастания плотности тока на ребрах и выступах (рис. 5). Такие экраны полезны потому, что покрытие на них не осаждается и, следовательно, не происходит ненужных потерь материала.

Применение вспомогательных катодов и экранов довольно затруднительно и должно рассматриваться как

крайняя мера. Во многих случаях достаточно умело расположить детали на подвесках.

На рис. 6 показано правильное закрепление ручек автомобильных дверей, предназначенных для никелирования и хромирования. Каждая ручка является вспомогательным катодом для соседней ручки.

Частой ошибкой, допускаемой работниками мастерских, является применение длинных анодов, достигающих дна ванны, тогда как низшая подвешенная деталь должна находиться не ниже, чем на 10—15 см от дна ванны. Это приводит к осаждению на самой низко подвешенной детали очень

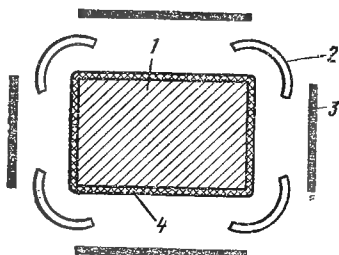
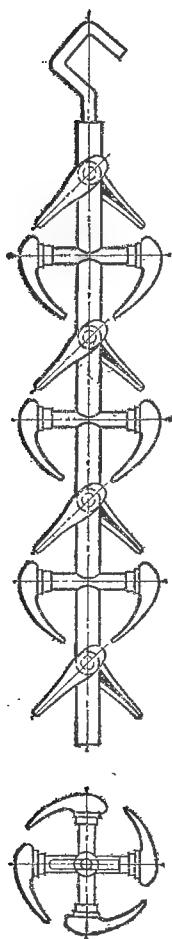


Рис. 5. Влияние непроводящих экранов на распределение металла на поверхности изделия:

1 — изделие; 2 — экраны; 3 — анод; 4 — покрытие

Рис. 6. Пример рационального распределения ручек автомобиля на подвеске

толстого или даже пригоревшего слоя из-за более высокой плотности линий электрического поля. В таких случаях следует укоротить аноды и подобрать экспериментальным путем их оптимальную длину.

Правильное размещение деталей в ванне особенно

важно при хромировании. Очень плотная загрузка ванны приводит к большому количеству брака, устранить который затруднительно.

Возможность выравнивания микронеровностей

Серьезные повреждения поверхности в виде кратеров, царапин и вмятин нельзя замаскировать гальваническими покрытиями и, следовательно, они должны быть устранены механическими способами перед подачей в гальванический цех. Иная ситуация в случае поверхностных дефектов глубиной в несколько микронетров.

Современные ванны для никелирования и кислотного меднения содержат органические добавки, обеспечивающие осаждение металла таким путем, что покрытие осаждается более толстым слоем в углублениях, чем по их краям. Благодаря этому мелкие неровности подложки выравниваются, а при благоприятных условиях они исчезают полностью.

Этому вопросу в свое время было уделено достаточно внимания и даже была речь о возможности устранения предварительной обработки металла даже там, где она необходима.

Свойства гальванических покрытий

По назначению гальванические покрытия можно разделить на защитные, декоративные, декоративно-защитные и функциональные. Особого внимания заслуживают защитные цинковые и кадмиевые покрытия, создающие действенную защиту стали от электрохимической коррозии.

Механизм защитного действия цинковых покрытий на стали представлен в упрощенном виде на рис. 7, где показано в увеличенном виде поперечное сечение стального образца, покрытого электролитическим слоем цинка. Если в неплотностях покрытия, вызванных пористостью или механическим повреждением, накопится влага, то образуется коррозионная пара, в которой цинк является растворимым анодом, а сталь — катодом.

В результате этого наступает разрушение самого покрытия, а сталь остается нетронутой. Покрытие защищает стальную подложку до полного разрушения цинка. Следовательно, толщина должна быть выбрана соответственно эксплуатационным условиям. Покрытия этого типа называются анодными.

Никелевое покрытие на стальной подложке приведено на рис. 8. Если в неплотности покрытия сконцентрируется влага, то возникает коррозионная пара, в которой покрытие является катодом, а стальная растворимая подложка — анодом. Здесь поверхность анода по срав-

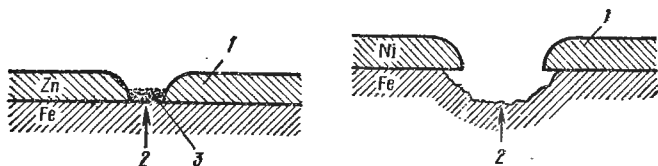


Рис. 7. Коррозия цинкового покрытия на стали:

1 — анод; 2 — катод; 3 — продукты коррозии

Рис. 8. Коррозия стали, покрытой никелем:

1 — катод; 2 — анод

нению с поверхностью катода относительно мала, что значительно усиливает коррозию стали. В этом случае преимущественно образуются глубокие язвы, распространяющиеся по бокам, приводя к лушению никеля. Тонкое никелевое покрытие не защищает сталь от коррозии из-за значительной его пористости. Достаточную плотность имеют покрытия соответственно толстые, откуда возникает необходимость соблюдения минимальной толщины покрытия в соответствии с требованиями государственных стандартов.

Подобным образом ведут себя оловянные и медные покрытия на стали. Покрытия этого типа называются катодными.

Типичные декоративные — латунные, бронзовые, серебряные и золотые — покрытия в настоящее время наносятся преимущественно на подслое из блестящего никеля, что обеспечивает получение слоев с высокой блестящей поверхностью прямо в ванне. Эти слои имеют преимущественно очень малую толщину и дополнительно покрываются прозрачными лаками с высоким сопротивлением истиранию.

Декоративно-защитные покрытия — никельхромовые и медьникельхромовые наносятся в большинстве ремесленных мастерских. Следует подчеркнуть, что в технологии нанесения этих покрытий в течение долгого времени ничего не изменялось. Единственным усовершенст-

вованием процесса является применение ванн для блестящего никелирования, но о микропористом хроме большинство ремесленников или ничего не знает или также считает, что это очень дорогое нововведение. Микропористый хром рассмотрен более широко в главе о хромировании.

Применение функциональных покрытий не является новостью. Функциональное хромирование известно много лет и не может быть заменено более дешевым железнением. Определенную конкуренцию для хрома представляет химический никель, который после термической обработки имеет твердость не намного меньше, чем хром и дает равномерное покрытие, независимо от формы детали.

Применение меди и никеля в гальванопластике известно повсюду, при этом для изготовления форм для литья под давлением применяют в настоящее время преимущественно никелевые формы.

Производство печатных схем постоянно возрастает и одновременно увеличивается потребность в электролитическом и химическом меднении, а также в покрытиях из сплава олова со свинцом.

Золотые покрытия не только являются декоративными, они приобрели огромное значение в полупроводниковой электронике. Вместо традиционных ванн, содержащих свободный цианид, введены слабокислые ванны, нейтральные и щелочные. Чистое золото не удовлетворяет уже запросов потребителя и поэтому разработаны разные варианты покрытий его сплавами.

Растворы, применяемые в гальванотехнике

В рецептуре гальванических ванн приводится содержание их компонентов в граммах на литр. Например 250 г/л сульфата никеля обозначает раствор, содержащий в 1 л 250 г сульфата никеля. Не следует понимать так, что в 1 л воды добавляют 250 г соли, так как образованный при этом раствор по объему будет значительно больше 1 л.

Желая получить 500 л ванну, содержащую хромовый ангидрид в количестве 350 г/л, вливают в ванну ~300 л воды и добавляют 175 кг хромового ангидрида. После полного растворения введенного вещества ванну доливают водой до объема в 500 л.

Часто концентрацию выражают в массовых или объ-

емных процентах: так, например, 2 %-ный раствор борной кислоты означает, что в 100 г раствора содержится 2 г борной кислоты, это — массовая концентрация.

Для водных растворов, жидких веществ часто приводят их объемную концентрацию: так, например, в 1 л 20 %-ного раствора глицерина содержится 20 см³ глицерина.

Определенную трудность составляет подготовка растворов кислот с заданным процентным содержанием, так как их расчет сложен. Проще воспользоваться данными в табл. 2.

Пример 1. Имеем соляную кислоту плотности 1,19 г/см³ и хотим приготовить 20 %-ный раствор соляной кислоты. В колонке таблицы для соляной кислоты

ТАБЛИЦА 2

ПЛОТНОСТЬ И КОНЦЕНТРАЦИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ КИСЛОТ
ПРИ 20 °С

ρ, г/см ³	Концентрация, %, кислоты					
	соляной	азотной	серной	фосфорной	плавиковой	щавелевой
1,00	0,36	1,33	0,26	0,30	0,35	1,20
1,01	2,36	2,16	1,73	2,15	3,0	8,14
1,02	4,39	3,98	3,24	4,00	5,2	15,40
1,03	6,43	5,78	4,75	5,84	8,0	23,10
1,04	8,49	7,53	6,24	7,64	10,1	31,06
1,05	10,52	9,26	7,70	9,43	14,8	40,20
1,06	12,51	10,97	9,13	11,19	17,6	53,40
1,07	14,50	12,65	10,56	12,92	20,0	80,0
1,08	16,47	14,31	12,0	14,60	22,9	
1,09	18,43	15,95	13,36	16,26	25,0	
1,10	20,40	17,60	14,70	17,87	30,0	
1,11	22,33	19,19	16,08	19,46	33,2	
1,12	24,25	20,80	17,43	21,03	36,0	
1,14	28,18	23,94	20,13	24,07	43,0	
1,16	32,14	27,00	22,60	27,05		
1,18	36,23	30,00	25,20	30,00		
1,19	38,32	31,47	26,50	31,35		
1,20		32,94	27,70	33,75		
1,25		40,58	33,82	39,49		
1,30		48,42	39,70	45,88		
1,40		67,60	50,50	57,54		
1,45		79,43	55,45	62,98		
1,50		96,73	60,17	68,10		
1,60			69,09	77,60		
1,70			77,63	86,38		
1,80			87,70	94,57		

находим процентное содержание 20,4 при плотности 1,10 г/см³. Следовательно, разбавляем кислоту водой до этой плотности.

Пример 2. Имеем азотную кислоту плотности 1,16 или 27 %-ную, а требуется 40 %-ная кислота.

Добавляем концентрированную кислоту, например, плотности 1,40, до получения 40 %-ной кислоты, т. е. до момента, когда на ареометре получим отсчет 1,25.

Отметим, что действия, связанные с разливом и добавлением кислот, требуют большой осторожности. Рабочий должен носить защитную одежду, кислотоупорные рукавицы, резиновые боты, защитные очки и резиновый фартук.

Посуда должна располагаться в вытяжном шкафу с хорошей вытяжкой. Следует помнить о сильном нагреве растворов серной кислоты и придерживаться правила, при котором необходимо доливать кислоту в воду, а не наоборот.

В процессе приготовления растворов азотной и серной кислот выделяющееся тепло может приводить к разрушению стеклянных сосудов или деформации емкостей из винипласта.

Иногда в технологических инструкциях встречаются рекомендации, чтобы объемное отношение одной жидкости к другой было равно, например, 1:3. Это означает, что на 1 л первой жидкости необходимо взять 3 л другой жидкости.

Плотность растворов. Одной из характерных черт растворов является их плотность, ранее известная как удельный вес. Если плотность гальванической ванны равна, например, 1,25 г/см³, это означает, что масса одного литра этого раствора 1 25 кг.

Старые практики привыкли к измерению плотности по Боме. Еще используются ареометры с этой шкалой; поэтому в табл. 3 приведен соответствующий пересчет градусов Боме.

Ареометры широко используются для контроля никелевых и хромовых ванн. Более подробные сведения об этом приведены в главах о никелировании и хромировании. Ареометры очень полезны при эксплуатации ванны для электролитической полировки стали и алюминия.

При измерении плотности растворов следует помнить, что результат замера зависит от температуры раствора и, следовательно, замеры горячих ванн связаны

ГРАДУСЫ ВОМЕ И СООТВЕТСТВУЮЩАЯ ИМ ПЛОТНОСТЬ ПРИ 15 °С

ρ, °Be	ρ, г/см³	ρ, °Be	ρ, г/см³	ρ, °Be	ρ, г/см³
0	1,0000	25	1,2096	49	1,5142
1	1,0079	26	1,2198	50	1,5302
2	1,0141	27	1,2302	51	1,5466
3	1,0213	28	1,2408	52	1,5634
4	1,0285	29	1,2515	53	1,5805
5	1,0359	30	1,2625	54	1,5980
6	1,0434	31	1,2736	55	1,6159
7	1,0510	32	1,2850	56	1,6342
8	1,0587	33	1,2965	57	1,6529
9	1,0665	34	1,3082	58	1,6721
10	1,0744	35	1,3202	59	1,6917
11	1,0825	36	1,3324	60	1,7117
12	1,0907	37	1,3448	61	1,7323
13	1,0990	38	1,3575	62	1,7533
14	1,1074	39	1,3704	63	1,7749
15	1,1160	40	1,3835	64	1,7970
16	1,1247	41	1,3969	65	1,8197
17	1,1335	42	1,4105	66	1,8429
18	1,1425	43	1,4245	67	1,8668
19	1,1516	44	1,4387	68	1,8912
20	1,1609	45	1,4532	69	1,9163
21	1,1703	46	1,4680	70	1,9421
22	1,1799	47	1,4830	71	1,9686
23	1,1896	48	1,4984	72	1,9959
24	1,1995				

с определенной ошибкой. Для замеров отбирают в мерную пробирку пробу раствора ~0,3 л и выдерживают ее, пока температура раствора не понизится до 20 °С. Только после этого опускают ареометр в измерительный цилиндр и фиксируют его показания.

Определенная ошибка возможности и в этом случае, так как в таблицах плотности отнесены к 18 °С, иногда к 15 °С, однако для мастерской такие отклонения не имеют значения.

Следует иметь ввиду, чтобы при измерении плотности в рабочей ванне ареометр полностью не погружался в ванну, так как подъем его из слабопрозрачного раствора сильно затруднен.

Определение рН ванны

К параметрам, характеризующим гальванические ванны, кроме химического состава, температуры и плотности тока относят еще и показатель водородных ионов, обозначаемый как pH . Производственники называют его кислотностью, что справедливо лишь в некоторых случаях, так как раствор с $pH=11$, является не кислым, а сильноосновным.

Не вдаваясь в теоретические рассуждения, необходимо привыкнуть к аксиоме, что растворы с $pH=7$ нейтральны, а с $pH<7$ — кислые, с $pH>7$ — основные.

Вместо термина неустойчивый раствор часто встречается термин нейтральный раствор, а вместо термина основной раствор — щелочной раствор.

Ванны никелирования имеют $pH=3\div 5$, а следовательно, они кислые или, по крайней мере, слабокислые. Несоблюдение заданной величины pH может вызвать заметные затруднения в производстве, что рассмотрено в соответствующих главах.

Для измерения pH служат специальные приборы, известные как pH -метры, которые являются штатным оборудованием заводских лабораторий. В условиях мастерских необходимо пользоваться значительно более простыми методами измерения, основанными на применении индикаторных бумажек.

Распространенные повсеместно универсальные индикаторные бумажки с цветной шкалой в пределах pH от 1 до 10 дают общую ориентацию в отношении кислотности или основности раствора, однако для корректировки таких ванн, как никелевые, необходимы индикаторные бумажки с зауженными пределами, например, с цветной шкалой в пределах $pH=3\div 5$, производимые в ПНР. Хорошо иметь для сравнения бумажки известной фирмы, например, «Mersk Special — Indicator paper» с $pH=3,8\div 5,4$.

Исследование некоторых свойств гальванических покрытий

Прочность сцепления покрытий с подложкой можно определять очень простым способом, нанесем на покрытие острым инструментом прямоугольную сетку рисков через ~ 3 мм глубиной до подложки. Отслаивание кусков покрытия между рисками является признаком низкой проч-

ности сцепления покрытия с подложкой. Легко определить прочность сцепления, сильно потеряв исследуемый образец гладким стальным болтом диаметром ~ 6 мм. При низкой прочности сцепления на покрытии образуются пузыри, видимые невооруженным глазом. Этот метод с успехом применяется при контроле никелевых покрытий.

На тонкостенном материале прочность сцепления можно определить с помощью изгиба образцов.

Метод быстрых изменений температуры заключается в нагреве образца до определенной температуры и быстром охлаждении, например, в холодной воде. Стальные изделия нагревают до 300°C , а медь и латунь до 250°C . Отслоение покрытия или образование пузырей служит признаком слабой сцепляемости покрытия с подложкой.

При описании характеристик ванн приводят между прочими параметрами также и величины внутренних напряжений в $\text{H}/\text{см}^2$, различая при этом напряжения растягивающие и сжимающие, причем очень опасными считаются растягивающие напряжения.

Даже в типичных ваннах Уатса для матового никелирования получают покрытия с значительными напряжениями, особенно при большом содержании хлоридов.

В инструкции для никелирования в ванне КГ-67 приведен график, из которого вытекает, что при $\text{pH}=4,7$ и плотности тока 4 или 6 $\text{A}/\text{дм}^2$ получаем покрытия с нулевыми напряжениями. Казалось бы, что покрытия без напряжений должны иметь очень хорошие механические свойства, хотя бы высокую пластичность, столь желательную при никелировании деталей, подвергаемых такой добавочной механической обработке как изгиб, скручивание и т.д. Но из практики известно, что в ванне КГ-67 не удается получать таких пластичных покрытий, как в обычных ваннах для матового никелирования. Пластичность медной проволоки, применяемой для связывания деталей, после блестящего никелирования очень низка. Следовательно, снижение внутренних напряжений до нуля не свидетельствует еще об очень хорошей пластичности. Работникам мастерской немного говорят величины растягивающего или сжимающего напряжения. Более показательным был бы следующий эксперимент: $\sim 0,5$ м медной проволоки диаметром 0,4 или 0,5 мм никелируют вместе с изделиями и затем навивают ее на стальной стержень диаметром 2,5—3 мм. При этом без-

ошибочно оценивается пластичность никелевого покрытия. Для сравнения проводят аналогичный эксперимент, но пользуясь обычной ванной для матового никелирования, не содержащей никаких органических добавок. Эти эксперименты связаны с оценкой пластичности, а не внутренних напряжений. Измерения напряжения требуют соответствующей аппаратуры, приобретение которой ремесленник не может себе позволить.

Толщина гальванических покрытий

Одним из главных условий, содержащихся в стандартах ПНР на гальванические покрытия, является минимальная толщина покрытия, которая зависит от условий эксплуатации, что возможно лишь на предприятиях с хорошо налаженным техническим контролем, ответственным за качество продукции. В гальванических же мастерских, где контролерами являются заказчики, получающие уже готовые изделия, обращают главное внимание на вид покрытия, нередко предъявляя очень высокие требования.

Для определения толщины покрытий разработан ряд методов разрушающего и неразрушающего контроля, требующих менее или более сложной измерительной аппаратуры, производимой и доступной в ПНР.

В мастерских не отмечена большая заинтересованность измерениями толщины покрытий, так как их работники полагают, что применяемой технологией обеспечивается требуемая толщина покрытия.

В некоторых случаях измерения с использованием тех или иных физических эффектов не нужны, так как механические измерения более убедительны. Это относится, в основном, к функциональным покрытиям значительной толщины, таким например, как хромовые, получаемые при твердом анодировании, и никелевые, когда эти измерения выполняются микрометром или даже штангельциркулем и дают вполне надежные результаты.

Существуют также случаи, когда целью гальванической обработки является получение лишь декоративного покрытия, например, при окрашивании дешевой алюминиевой галантереи в золотой цвет. Никто при этом не обращает внимания на толщину покрытия, а только на блеск и цвет. Никелирование с получением черного цвета оценивается положительно только в том случае, когда

слой имеет соответствующие декоративные качества независимо от ее толщины.

Польские стандарты регламентируют минимальную толщину покрытия на существенно важной поверхности. Под существенно важной поверхностью следует понимать видимые поверхности изделий, подвергаемые воздействию агрессивной среды, а также части поверхности, на которых присутствие покрытия необходимо по условиям эксплуатации и с декоративной точки зрения (PN-72/4-61015).

Дальнейшую информацию можно найти в стандартах на отдельные покрытия; например, в соответствии с PN-83/H-97006 на многослойные покрытия стали минимальная толщина покрытий на существенно важных поверхностях — та, которую можно продавить шариком диаметром 20 мм. Заказчик и производитель должны согласовать допустимые минимальные толщины покрытий.

На больших предприятиях, в которых имеются конструкторские и технологические отделы, принято обычно обозначать существенно важные поверхности на чертежах каждого изделия и поэтому в гальванический цех поступает готовая информация, где должна быть минимальная толщина покрытия.

Однако практика показывает, что требования конструктора иногда невыполнимы и подвергаются корректировке с работниками гальванических цехов. И, наконец, в стандартах заметно подчеркивается, что существенно важная поверхность должна быть согласована между производителем и заказчиком. Зато в ремесленных мастерских сам хозяин или уполномоченный хозяина может согласовать с потребителем детали, относящиеся к толщине покрытия, и обозначить поверхность, на которой эта толщина обязательна.

В стандартах приводятся минимальные толщины покрытий в зависимости от условий эксплуатации изделий. В стандартах различают следующие условия эксплуатации:

- 1) исключительно тяжелые — очень сильная коррозионная среда;
- 2) тяжелые — сильная коррозионная среда;
- 3) умеренные — умеренная коррозионная среда;
- 4) легкие — легкая коррозионная среда;
- 5) очень легкие — очень слабая коррозионная среда.

Более подробные сведения об этом содержатся в стандарте PN-71/H-04651.

Например, восстановление в мастерской покрытия автомобильного колпака заключается в устранении старого покрытия, механической подготовки подложки и гальванической обработки, обеспечивающей длительную защиту от коррозии: блестящем никелировании до толщины 40 мкм и декоративное хромирование — до толщины 0,3 мкм. Если есть возможность меднения, то можно применять комбинацию слоев: 20 мкм меди, 35 мкм никеля и 0,3 мкм хрома.

Желая несколько снизить стоимость гальванической обработки, можно было бы применить критерий, отвечающий умеренным условиям эксплуатации, и тогда можно было бы нанести слои: 20 мкм блестящего никеля и 0,3 мкм хрома или 20 мкм меди, 10 мкм блестящего никеля и 0,3 мкм хрома.

Как уже упоминалось, для измерения толщины покрытий существует ряд разрушающих и неразрушающих методов, простых и сложных, дающих более или менее надежные результаты.

Старый и когда-то популярный капельный метод (PN-80/H-04605) считается в настоящее время примитивным и отсталым, однако при определенном опыте он дает результаты с погрешностью не большей, чем $\pm 20\%$, что, однако, лучше, чем работа на глазок. Интересным применением капельного метода является определение толщины декоративных хромо-вых покрытий. В качестве раствора служит чистая соляная кислота плотностью 1,18 при 15,5 °C. Поверхность очищается, легко протирается кашицей оксида магния в дистиллированной воде.

После ополаскивания и сушки выбирается место для исследования, на котором рисуют карандашом для стекла или свечным мелком круг диаметром ~ 6 мм. Таким образом приготовленное изделие и бутылочку с кислотой оставляют на определенное время при 18—23 °C. Перед измерением температуру фиксируют с точностью до 1 °C. С помощью пипетки наносится капля кислоты на место, обозначенное кругом, и одновременно включается секундомер. Время измеряется с точностью до 0,5 с от начала выделения пузырьков до появления никелевой подложки. Могут наблюдаться случаи, когда после нанесения кислоты не происходит газования подложки и тогда необходимо активизировать поверхность внутри круга, касаясь ее тонкой никелевой проволокой. Если толщина покрытия 0,25 мкм, то время от начала газования до появле-

ния никелевой подложки составляет 13,4 с при 18 °С, 12,5 с при 20 °С, 12 с при 21 °С и 11,4 с при 22 °С.

Описанный метод пригоден для определения толщины хромового покрытия на никелевой подложке, но он не рекомендован для определения толщины покрытия на подслое меди.

Стандарты на гальванические покрытия

Строгое подчинение государственным стандартам — основа деятельности каждой гальванической мастерской. В стандартах налагаются определенные обязанности на исполнителей, но стандарты и защищают от необоснованных претензий очень требовательных заказчиков.

Укажем ряд стандартов ПНР, пригодных для практики работы мастерских: PN-82/Н-97005 — «Электролитические цинковые покрытия», PN-82/Н-97008 — «Электролитические кадмиевые покрытия», PN-74/Н-97011 — «Электролитические оловянные покрытия на стали, меди и ее сплавах», PN-81/Н-97010 — «Электролитические серебряные покрытия», PN-83/Н-97006 — «Электролитические никелевые, никельхромовые и медьникельхромовые покрытия», PN-83/Н-97009 — «Электролитические никелевые и никельхромовые покрытия на меди и ее сплавах», PN-83/Н-97017 — «Электролитические медьникелевые и медьникельхромовые покрытия на сплавах цинка», PN-82/Н-97018 — «Хроматные покрытия на цинке и кадмии», PN-80/Н-04605 — «Определение толщины металлических покрытий разрушающими методами», PN-79/Н-04607 — «Электролитические металлические покрытия. Определение сцепляемости качественными методами», PN-76/Н-04623 — «Измерение толщины металлических покрытий неразрушающими методами», PN-73/Н-04652 — «Металлические покрытия. Назначение и обозначение», PN-80/Н-97023 — «Анодные оксидные покрытия на алюминии», PN-68/Н-04650 — «Классификация климатов. Способы изготовления технических изделий», PN-71/Н-04651 — «Классификация и определение агрессивности коррозионных сред», PN-72/Н-01015 — «Гальванотехника. Названия и определения»:

Стандарты на аноды для ремесленников: PN-73/Н-92914 — «Никель. Аноды», PN-73/Н-92912 — «Цинк. Аноды», PN-73/Н-92913 — «Кадмий. Аноды», PN-73/Н-92910 — «Медь. Аноды», PN-73/Н-92909 — «Серебро. Аноды», PN-73/Н-92915 — «Латунь. Аноды»;

Отраслевые нормал: BN-83/3602-01 — «Металлические покрытия на автомобильных изделиях. Требования и исследования», BN-65/5903-01 — «Медицинский и ветеринарный инструмент. Защитные металлические покрытия на стальных изделиях. Общие требования и технические исследования», BN-62/1073-01 — «Гальванические покрытия на галантерейных изделиях», BN-75/5220-02 — «Промышленная арматура. Защита от коррозии. Общие требования и оценка исполнения», BN-75/3702-02 — «Электролитические металлические покрытия в судостроении», BN-70/3002-05 — «Гальванические покрытия деталей машин, предназначенных для работы на предприятиях искусственного волокна. Требования и исследование»;

Отраслевые нормали для гальванотехнических солей: BN-75/6068-01 — «Цианид меди», BN-66/6068-02 — «Гальванотехнический цианид калия», BN-66/6068-03 — «Гальванотехнический карбонат натрия», BN-66/6068-04 — «Гальванотехнический цианид серебра», BN-75/6068-05 — «Сульфид меди», BN-75/6068-06 — «Цианид натрия», BN-75/6068-07 — «Цианид кадмия», BN-75/6068-0,8 — «Фосфорная кислота», BN-67/6068-09 — «Сульфат стронция», BN-67/6068-10 — «Кремнефторид натрия», BN-76/6068-11 — «Хромовый ангидрид», BN-69/8527-02 — «Гексациано-(III)-ферратный электролит золочения», BN-69/8527-03 — «Электролит для травления (снятия золота)».

Как уже подчеркнуто, стандарты являются основой деятельности каждой ремесленной мастерской и каждый квалифицированный ремесленник должен знать соответствующий набор стандартов, (которые можно приобрести в центральном магазине стандартов по адресу: ул. Сenna, 63, 00-820-Варшава; этот же магазин высылает стандарты и нормалы по почте. Продажу всех действующих стандартов и отраслевых нормалей, издаваемых издательством «Стандартов», проводят также магазин «Нормализация», ул. Заброгорская 31А, 41-200 Сосновец, магазин технической книги в Лодзи, аллея Парижской коммуны 5, 90-057, а также Воеводский магазин технических издательств, ул. Подвале 8, 31-118, Краков).

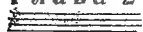
Кроме стандартов и отраслевых нормалей существуют еще заводские нормалы. Некоторые предприятия, производящие продукцию по зарубежным лицензиям, должны придерживаться зарубежных нормалей. Следует еще

подчеркнуть, что польские стандарты на гальванические покрытия, как правило, совпадают со стандартами ISO.

Работникам, которые до настоящего времени имели лишь слабый контакт с техническими стандартами, следует помнить, что стандарты через определенное время пересматриваются и, следовательно, обязанностью каждого пользователя стандартов является проверка актуальности нормалей в особенности в случае спора между мастерской и клиентом.

Актуальные рекомендации PN и BN в области гальванотехники ежегодно приводятся во втором номере журнала «Защитные покрытия».

Глава 2



ХИМИЧЕСКАЯ ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ

Общие сведения

Изделия, предназначенные для гальванической обработки, обычно загрязнены смазками, в результате механической обработки, покрыты оксидами после термической обработки или в результате атмосферного воздействия. Тщательная очистка поверхности — непременное условие проведения дальнейших гальванических операций.

Изделия, поступившие в гальваническую мастерскую, могут иметь поверхностные дефекты, видимые невооруженным глазом. Хуже, если дефекты завуалированы и выявляются только в ходе гальванической обработки (например, волосовины, трещины, вызванные термической обработкой, выявляются отчетливо после обезжиривания и травления).

Изделия, поступившие в гальваническую мастерскую в плохом состоянии, могут подвергнуться серьезным повреждениям в результате неправильного проведения подготовительных операций, т.е. обезжиривания и травления. Неумелое травление отлитых под давлением цинковых деталей, как правило, завершается их полным разрушением. При травлении алюминиевых деталей в горячем щелочном растворе несоблюдение таких параметров как температура и время может привести к таким большим размерным изменениям, что изделие полностью теряет потребительское значение.

Обезжиривание

Химическая очистка поверхности изделия начинается с удаления смазочных загрязнений, остатков полировочных паст и т. д.

Для грубого обезжиривания в течение длительного времени применяли трихлорэтилен, но с того момента, как это соединение признано токсичным веществом, стало трудным обеспечить в средней мастерской условия, отвечающие требованиям санитарной службы.

В случае тетрахлорэтилена условия несколько более легкие, но практически их также невозможно выполнить в ремесленной мастерской, не говоря уже о трудностях, связанных с покупкой этого материала.

Более дешевым и простым способом очистки предметов перед гальванической обработкой является мытье в щелочных ваннах, в состав которых входят гидроксиды, карбонаты, фосфаты, полифосфаты, метасиликаты, поверхностно-активные вещества и детергенты.

Едкий натр имеет высокую моющую способность, но он агрессивен к сплавам меди, цинка и алюминия. Кроме того, он трудно смывается. Карбонат натрия является универсальным и менее агрессивным компонентом обезжиривающей ванны и, следовательно, пригодным для обработки цветных металлов. Тринатрийфосфат уменьшает жесткость воды и легко смывается с поверхности металла. Метасиликат натрия имеет хорошую смывающую способность и является умеренным средством, менее агрессивным по сравнению с едким натром и карбонатом натрия. Его не следует применять в качестве добавки для анодного электролитического обезжиривания из-за возможности образования кремнезема на очищаемых изделиях.

Традиционные ванны, содержащие едкий натр, карбонат натрия и тринатрийфосфат еще применяются во многих ремесленных мастерских, но без поверхностно-активных средств и детергентов они не дают таких хороших результатов, как готовые составы, производимые специальными фирмами.

Моющие растворы, исходя из степени их щелочности, можно разделить на три группы:

а) сильно щелочные ($pH=12\div 14$) для предварительной очистки стальных изделий);

б) среднещелочные ($pH=10\div 12$) для очистки сталь-

ных изделий перед электролитическим обезжириванием;
в) слабощелочные ($pH=8\div 10$) для обезжиривания цветных металлов.

Ниже приведены примеры ванн для химического обезжиривания (в рецептах не даны органические добавки, повышающие обезжиривающую способность ванн, но известно, что иногда с успехом добавляют газ FF в количестве $\sim 5 \text{ см}^3/\text{л}$):

Ванна	1	2	3	4
NaOH	100—150	10—15	5—10	—
Na ₂ CO ₃	40—50	30—40	20—30	30—50
Na ₃ PO ₄	30—40	50—70	20—30	30—50
Жидкое стекло	3—5	3—5	—	3—5
$t_{\text{раб}}, ^\circ\text{C}$	60—80	60—80	55—60	60—70
$t_{\text{обезж}}, \text{мин}$	5—30	5—20	1—5	0,1—0,2
Очистка	Сильно загрязненной стали	Менее за- грязненной стали	Сплавов меди	Сплавов алюми- ния

После химического обезжиривания добавочно применяют электрохимическое обезжиривание, во время которого на катоде выделяются пузырьки водорода, а на аноде — пузырьки кислорода, что обеспечивает хорошее обезжиривание. Пузырьки газа перемешивают раствор и облегчают отрывание частичек загрязнений от поверхности изделий.

Обезжиривание может быть катодным и анодным. Обычно ванны для электрохимического обезжиривания оборудованы переключателем полюсов тока, что позволяет использовать одну и ту же ванну для катодного и анодного обезжиривания. Лучшим решением является установка двух ванн: для катодного и анодного обезжиривания, но это увеличивает стоимость электролитического покрытия.

На катоде выделяется газа вдвое больше, чем на аноде, и казалось бы, что анодное обезжиривание необосновано. Однако необходимо принимать во внимание то, что выделяющийся на катоде водород может вызвать водородную хрупкость изделий из высокопрочной стали, например, пружин.

Во время катодного обезжиривания на поверхности изделий оседают металлы, содержащиеся в виде загрязнений в ванне, что видно в виде темного, трудно растворимого налета, а иногда и полностью нерастворимого в растворах кислот, применяемых для активирования поверхности после обезжиривания.

При анодном обезжиривании на поверхности выделяется кислород, вызывающий окисление поверхности, что может приводить к потемнению меди и латуни при очень длительном обезжиривании и чрезвычайно высокой температуре и при чрезмерно большой плотности тока. Это потемнение очень легко устраняется даже в очень разбавленных кислотах.

Олово и хром не следует подвергать анодному обезжириванию, так как они растворяются под влиянием тока в щелочных растворах. Практики применяют анодное обезжиривание в течение нескольких секунд для активирования свинца и сплавов этого металла, поддерживая плотность тока в пределах, не превышающих 1 А/дм^2 .

Технической ошибкой является анодное обезжиривание никелевых покрытий перед их хромированием, так как это приводит к пассивации поверхности, что заметно затрудняет декоративное хромирование.

Когда-то широко применялись ванны для катодного обезжиривания с одновременным меднением, содержащие цианиды меди, из которых на поверхности обезжириваемых изделий оседает тонкий слой меди, что является признаком хорошей очистки поверхности предметов. Однако длительное наблюдение за работой этих ванн показало, что в этих, скорее ненормальных, условиях осажденная медь не обеспечивает хорошей сцепляемости покрытий, наносимых в дальнейших гальванических процессах. Кроме того, эти ванны, как и цианидные, не имеют в настоящее время большого применения.

Электролитическое обезжиривание требует подвода постоянного тока от выпрямителя большой мощности, поэтому нецелесообразно устанавливать несколько ванн; одну для стали, другую — для сплавов меди, третью — для цинка и т. д.

Универсальной может быть ванна, содержащая едкий натр $10\text{--}15 \text{ г/л}$, тринатрийфосфат $30\text{--}50 \text{ г/л}$ и карбонат натрия $30\text{--}40 \text{ г/л}$, работающая при следующих параметрах: $t=60\div 80^\circ\text{C}$, $I=3\div 10 \text{ А/дм}^2$, длительность катодного обезжиривания $1\text{--}2,5 \text{ мин}$, анодного $5\text{--}10 \text{ с}$ (общая $1,5\text{--}3 \text{ мин}$). Если при катодном цикле не образуется любых налетов, то можно исключить анодный цикл. В этой ванне обезжириваются изделия из стали и сплавов меди.

Особенно осторожно следует обезжиривать сплавы цинка, чувствительные к воздействию щелочных растворов. Для анодного обезжиривания может служить ванна,

содержащая карбонат натрия $15 \div 20$ г/л, триполифосфат натрия $15 \div 20$ г/л и едкий натр $0,5$ г/л. Параметры процесса: $t \approx 60^\circ\text{C}$, $I = 2 \div 4$ А/дм², $\tau = 20 \div 40$ с. После обезжиривания необходима очень тщательная промывка.

Ванна для обезжиривания имеет, как правило, высокую рабочую температуру, нередко превышающую 90°C , что равнозначно значительному расходу тепловой энергии. При изыскании более экономичных решений были разработаны новые составы, обеспечивающие хорошие результаты при значительно более низких температурах.

В институте точной механики были разработаны два таких состава: Imprigex КМ-55G — для предварительного обезжиривания, Imprigex КМ-49G — для окончательного. Рабочая температура этих составов $\sim 50^\circ\text{C}$. Их можно применять для химического и электрохимического обезжиривания.

В состав современных ванн обезжиривания входят смачиватели, улучшающие моющую способность раствора, снижая его поверхностное натяжение. Смачиватели образуют на поверхности пену, но при электрохимическом обезжиривании ее не должно быть очень много, так как содержащиеся в ней газы (кислород и водород) могут привести к образованию легко взрывающейся при испарении смеси.

В Институте точной механики разработан смачиватель ZW-75, не образующий чрезмерно обильной пены и, следовательно, его можно без опасения добавлять в ванны для химического и электрохимического обезжиривания. Обычно его добавляют в количестве $0,5\text{—}2$ г/л при электрохимическом обезжиривании и до 30 г/л при химическом.

Каждый из компонентов смачивателя истощается равномерно вследствие осаждения на поверхности деталей, извлекаемых из ванны. Его, следовательно, необходимо восполнять, наблюдая за образующейся пеной. Не следует допускать передозировки смачивателя в такой степени, что это могло бы привести к образованию густой шапки пены.

При разработке в Институте точной механики составов Imprigex, Emulsol и других для очистки металла учитывались самые последние тенденции в области мойки и обезжиривания. Информацию на эту тему можно получить в институте.

Обезжиривание является первым этапом очистки поверхности металла. Перед нанесением гальванических покрытий необходима еще дополнительная обработка, обеспечивающая полную активность поверхности.

Изделия, доставленные в гальваническую мастерскую после термической обработки или сварки, как правило покрыты слоем окалины, которая удаляется обычно травлением.

Грубую и прочно связанную с подложкой окалину необходимо порой устранять механическим путем. Изделия не очень больших размеров можно очищать в ротационных или вибрационных очистных барабанах, изготавливаемых фирмой ZUGiL в Виэлуни.

Кроме травления в гальванотехнике встречаются операции, называемые дотравливанием, декапированием и активированием. Они означают процесс, выполняемый перед нанесением гальванического покрытия с целью удаления оксидов, сульфидов и других налетов, препятствующих получению покрытия с хорошей сцепляемостью к подложке.

Травление обычных сталей. Для травления стали применяется соляная или серная кислота. В соляной кислоте происходит растворение окалины, в то время как серная кислота подтравливает окалину, ослабляя ее адгезию со сталью. Обычные стали, уже обезжиренные, травят в 30 %-ной соляной кислоте при комнатной температуре вплоть до полного удаления окалины и ржавчины. После промывки применяют анодное обезжиривание с целью удаления протравленного шлама при $J=5 \div 10$ А/дм² в течение 1—2 мин. После промывки производят ~10-с активацию поверхности в 10 %-ном растворе серной кислоты при комнатной температуре.

Для удаления шлама можно применять цианидные растворы, что однако является дополнительным затруднением для системы очистки. На сталях некоторых марок, в особенности термически обработанных, невозможно устранить темный налет приведенными выше способами. Радикальным средством в таких случаях является анодное травление в растворе, содержащем серную кислоту ~500 г/л и безводный сульфат натрия 125 г/л, при плотности тока 10—40 А/дм², времени — от нескольких секунд до минуты и температуре $\leq 30^\circ\text{C}$.

Во время травления кислота действует не только на окалину, но и на стальную подложку, что сопровождается выделением водорода, который может вызывать водородную хрупкость, в особенности в высокопрочных сталях. С целью предупреждения этого в кислоту добавляют так называемые ингибиторы травления, которые однако могут ослабить адгезию гальванических покрытий.

В институте точной механики начато производство новой группы ингибиторов SANAR, характеризующихся особенно большой активностью и рядом технологических преимуществ. Ингибиторы SANAR обладают способностью замедлять растворение железа и не вызывают водородной хрупкости. В отличие от некоторых составов ингибиторы SANAR-Y не создают затруднений при дальнейших процессах гальванической обработки. SANAR S применяется для травления стали в серной кислоте и при температуре $< 80^{\circ}\text{C}$. Жидкий промышленный ингибитор может быть непосредственно введен в резервуар с серной кислотой с концентрацией $< 30\%$. Ингибитор SANAR S упакован в полиэтиленовые бочки емкостью 60 дм³. SANAR CI-2 применяется при травлении стали в соляной кислоте. Он может вводиться непосредственно в резервуар с соляной кислотой. Ингибиторы SANAR-Y — негорючие водные растворы органических веществ. При работе с ними следует применять защитные рукавицы и очки. Более подробную информацию можно получить в Институте точной механики.

В промышленных условиях травление проводят преимущественно в более дешевой серной кислоте. При комнатной температуре серная кислота действует очень слабо, поэтому ее подогревают до $50\text{—}70^{\circ}\text{C}$. В соляной кислоте нагрев не рекомендуется из-за агрессивных паров, оказывающих коррозионное воздействие на металлические установки, находящиеся в гальваническом цехе. Для персонала присутствие соляной кислоты в атмосфере также вредно, так как она действует раздражающе на глаза и дыхательные пути. Ванна с соляной кислотой должна иметь хорошую вентиляцию.

После травления в соляной или серной кислоте предметы тщательно промывают и затем переносят в ванну для нанесения гальванического покрытия. Если по какой-то причине это невозможно, то по извлечении из ванны с кислотой и промывки в проточной воде подвеску

с изделиями погружают в водный раствор, содержащий тринатрийфосфат — 10 г/л с целью нейтрализации возможных остатков кислоты. Пропуск этой операции может вызвать появление ржавчины, правда, едва видимой, но служащей препятствием при нанесении гальванического покрытия. После выемки из нейтрализующей ванны обязателен смыв щелочного раствора.

Травление коррозионностойких сплавов. Для предварительной очистки поверхности коррозионностойкой стали применяют анодное обезжиривание, а для травления — раствор, содержащий концентрированную азотную кислоту 250 см³/л, и 40 %-ную плавиковую кислоту 50 см³/л. Травление проводят при комнатной температуре в течение 5—15 мин. Если на поверхности имеется толстый слой окалины, то полезно раствор нагреть до 40 °С. Эта ванна исключительно агрессивна и требует очень хорошей вентиляции. При составлении ванны следует соблюдать большую осторожность, так как обе кислоты вызывают чувствительные ожоги, особенно в случае плавиковой кислоты, плохо заживающие.

Так как коррозионностойкая сталь покрывается пассивной пленкой, делающей невозможным нанесение прочно сцепленных гальванических покрытий, то необходима обработка поверхности, состоящая в нанесении никелевого слоя, предупреждающего пассивацию.

С этой целью применяют сильноокислую никелевую ванну, содержащую хлорид никеля 240 г/л и концентрированную соляную кислоту — 120 см³/л. Анодами служат никелевые листы. Изделия подвергают 5-мин катодной обработке при комнатной температуре и $I = 2 \div 3$ А/дм². Таким образом подготовленные изделия переносят после ополаскивания в ванну, предназначенную для нанесения гальванического покрытия.

Травление сплавов меди. Для предварительного травления меди и ее сплавов применяют 10—30 % ную серную кислоту, преимущественно при комнатной температуре; однако нагрев до 50 °С значительно ускоряет травление.

После такой обработки на некоторых сплавах образуются пятна, которые можно устранить в растворе, содержащем серную кислоту, около 100 г/л и бихромат калия или натрия, 50 г/л. Длительность травления достигает ~1 мин при комнатной температуре. После такого травления поверхность становится пассивной и, следовательно, перед нанесением гальванического покрытия ее

следует активизировать в 10 %-ной серной кислоте при комнатной температуре в течение 1 мин.

Для применяющегося в течение многих лет травления имеются разные составы, общей чертой которых является большая концентрация азотной и соляной кислот. Ниже приведены некоторые типичные растворы для травления медных сплавов:

Ванна	1	2	3	4
Содержание, см ³ :				
H ₂ SO ₄ (конц.)	1000	1000	500	—
HNO ₃ (конц.)	1000	1000	750	200
HCl (конц.)	5	5	2500	—
83 %-ная H ₃ PO ₄	—	—	—	550
CH ₃ COOH	—	—	—	250
H ₂ O	1000	—	—	—
C (актив.)	—	10	—	—

При составлении ванны 1 следует соблюдать большую осторожность. К холодной воде добавляем малыми порциями серную кислоту при постоянном перемешивании, не допуская чрезмерного перегрева. Когда раствор охладится до окружающей температуры, добавляют азотную кислоту и хлорид натрия. Перед травлением в ванне 1 применяют предварительную обработку, состоящую в травлении в течение нескольких секунд в старой использованной ванне 1, к которой добавлена соляная кислота 10 см³/л. Если старая ванна отсутствует, то следует проводить предварительное травление в растворе 1, разбавленном в отношении 1:1 и охлажденном до комнатной температуры.

После предварительного травления изделия промывают и переносят на несколько секунд в ванну 1, после чего снова промывают и нейтрализуют в растворе, содержащем цианид или карбонат натрия — 25 г/л.

Ванна 2 является примером смеси одних лишь кислот без добавки воды. То же относится и к ванне 3. Для предварительного травления может служить концентрированная серная кислота с добавкой соляной в количестве 10 см³/л.

Все три ванны работают лучше в холодном состоянии и во всех во время травления выделяется коричневый, очень едкий и ядовитый дым. Хорошо действующая вентиляция является непременным условием успешной работы таких ванн. Длительность травления не превышает нескольких секунд, она выбирается экспериментально. Во время травления изделие следует перемещать,

Раннее ванна, состоящая из смеси азотной и соляной кислот, была очень распространенной и, к сожалению, ею пользовались в условиях, не отвечающих предписаниям техники безопасности. После введения ванн блестящего травления оказалось достаточным значительно замедленное травление сплавов меди, например, в вышеупоминаемом растворе, состоящем из серной кислоты и бихромата калия или натрия.

Ванна 4 менее агрессивна по сравнению с предыдущими (но это не означает, что ее можно использовать без вентиляции). Она применяется для химической полировки сплавов меди. В ней можно проводить травление при комнатной температуре, но лучшие результаты достигаются при 50—70°C. Время полировки выбирается экспериментально, однако оно не столь определяющее, как в случае классического травления, во время которого каждая секунда имеет большое значение. Скорость травления можно уменьшить путем добавки ~50 г/л хромового ангидрида. Применение этой ванны, как правило, целесообразно, однако большое содержание фосфорной кислоты является препятствием для ее широкого распространения.

Как уже говорилось, ванны 1—3 не пригодны для работы при повышенных температурах. Однако этого трудно избежать, так как в небольших ваннах травят большие поверхности, причем в теплой смеси выделяется огромное количество коричневого дыма, а травленные изделия имеют темно-желтый цвет.

Снижение блеска является, в основном, результатом или очень малого количества азотной кислоты в ванне или значительного расхода всего раствора. Практика рекомендует использовать отработанный раствор для предварительного травления и составить новый раствор для окончательного травления.

Как уже упоминалось, теплый раствор не используется, но очень холодный (ниже 10°C) тоже не хорош, так как даже при длительном травлении дает неравномерный цвет поверхности.

Ванны для травления в смеси азотной и соляной кислот изготавливают из винипласта, вследствие чего при подготовке смесей кислот необходимо выполнить все операции осторожно, не допускать нагрева ванны выше 60°C. В ванну сначала вливается азотная кислота, к которой малыми порциями добавляют серную кислоту при посто-

янном перемешивании. После охлаждения этой смеси в нее вводят остальные компоненты.

Травление сплавов меди в серной кислоте с добавкой пергидроля. Серная кислота с добавкой пергидроля известна давно, как один из лучших растворов для травления сплавов меди. Такой раствор значительно менее агрессивен чем раствор на основе азотной и соляной кислот и он, следовательно, не требует тщательного контроля за процессом травления. Недостатком этого раствора является его нейтральность, вызванная распадом пергидроля. В результате этого во время травления выходят из раствора едкие пары, особенно через два дня после составления травильного раствора. Ванна для травления должна иметь исправную вытяжную вентиляцию.

С целью повышения стойкости раствора к нему добавляют органические вещества, препятствующие разложению пергидроля. В патентной литературе упоминается этиленгликоль, этиловый спирт, глицерин и гексаметилендиамин.

Основной раствор состоит из 10 %-ной серной кислоты и пергидроля (50 см³/л). К нему добавляется стабилизирующее вещество (~10 г/л). Травление ведут при комнатной температуре в течение 30 с.

Травление свинцовых сплавов и припоев. Сплавы свинца темнеют под воздействием серной или соляной кислоты. Наилучшим травителем является раствор борфтористоводородной кислоты, состоящий из 40 %-ной борфтористоводородной кислоты и воды, в котором на 1 л кислоты добавляют 3 л воды. Травление ведут при комнатной температуре в течение 15—30 с.

Вместо химического травления можно применять — с очень хорошим результатом — электрохимическое травление в борфтористоводородной кислоте указанного состава или в разбавленной водой в отношении 1 : 5. Анодное травление проводят в течение нескольких секунд при комнатной температуре и напряжении 6 В.

Травление сплавов свинца в серной кислоте с добавкой пергидроля приводит к сильному потемнению поверхности, что препятствует нанесению гальванических покрытий. Удалить этот осадок можно в растворе борфтористоводородной кислоты с применением анодной обработки, описанной выше. Можно использовать серную кислоту, применяемую для снятия никелевых покрытий в соответствии с описанием, приведенным в главе о ни-

келирования; в этом случае достаточна анодная обработка в течение нескольких секунд.

Подготовка поверхности алюминиевых сплавов

Гальваническая обработка алюминиевых сплавов довольно сложна и требует специальных подготовительных операций. Алюминий столь склонен к окислению, что даже самый короткий перерыв между отдельными операциями достаточен для образования нового, очень тонкого, но плотного оксидного слоя.

Уже много лет применяют проверенный метод травления в сильно щелочном растворе, содержащем соединения цинка. Оксидный слой растворяется, а на поверхности алюминия осаждается тонкий слой металлического цинка, предохраняющий алюминий от дальнейшего окисления.

Типичная ванна для химического цинкования состоит из едкого натра (400—500 г/л) и оксида цинка (80—100 г/л). Температура не должна превышать 27 °С.

На практике применяют двухкратную обработку в растворе для химического цинкования. Первый раз изделия погружают на 50 с, промывают в проточной воде и переносят в ванну с азотной кислотой, разбавленной водой в соотношении 1 : 2, где происходит полное растворение цинкового слоя. После промывки алюминиевые сплавы второй раз подвергают цинкованию в течение 25 с в том же растворе. После тщательной промывки на подготовленной таким образом поверхности электролитически осаждают медное покрытие из цианидной ванны, содержащей добавку натрийкалиевого тартрата.

Изделия погружают в ванну при начальной плотности тока $\sim 2 \text{ А/дм}^2$, после 2 мин выдержки уменьшают плотность тока до 1 А/дм^2 и проводят 5-мин меднение при 35—40 °С. На омедненные таким образом изделия можно нанести и другие покрытия.

Кроме простой двухкомпонентной ванны для химического цинкования применяют и более сложные ванны, содержащие компоненты, повышающие качество цинкового слоя. Примером этого может быть ванна следующего состава: едкий натр 525 г/л, оксид цинка 100 г/л, натрийкалиевый тартрат 10 г/л и гидратированный хлорид железа 1 г/л. Температура раствора 20—25 °С, время обработки 30—60 с.

При составлении ванны обязательна следующая по-

следовательность: в половине необходимого количества воды растворяют едкий натр и в теплый раствор добавляют кашицу оксида цинка. В отдельной порции воды растворяют хлорид железа и тартрат. Оба раствора сливают вместе и перемешивают.

Подготовка поверхности цинковых отливок

В металлургии применяют сплавы цинка с алюминием в виде отливок под давлением.

С целью предупреждения коррозии и придания декоративного вида цинковые отливки покрывают многослойными — медьникельхромовыми — покрытиями.

Гальваническая обработка цинка довольно трудоемка, так как этот металл подвергается воздействию большинства растворов, применяемых в гальванотехнике, что может приводить к повреждению подложки и загрязнению ванны.

Цинковые детали, отлитые под давлением, имеют многочисленные поверхностные дефекты, которые устраняются путем шлифовки и полировки. Остатки полировочной пасты и смазки удаляют в тетрахлорэтилене или также в эмульсиях, разработанных в Институте точной механики.

Поверхность можно обезжирить и электролитическим путем. При анодном обезжиривании поверхность изделий покрывается слоем оксида, который удаляют в слабом растворе кислоты. Чаще всего для этого применяют 1 %-ную серную кислоту. Травление длится до начала газования, т. е. несколько десятков секунд.

Подготовленные изделия подвергают предварительному меднению в простой ванне без специальных добавок. Пример ванны: цианид меди (35 г/л), карбонат натрия (25 г/л) и свободный цианид (15 г/л); $t \approx 50^\circ\text{C}$, $I = 1 \div 2 \text{ А/дм}^2$.

Для предварительного меднения достаточен слой толщиной в несколько микрон. Стандарт на многослойные покрытия на цинковых сплавах предусматривает минимальную толщину слоя меди 8 мкм. Тонкий слой, полученный во время предварительного меднения, наращивается в ванне 2, описанной в главе «Меднение».

Применение современных кислых ванн для наращивания слоя меди создает опасность образования крупных язв в цинковой подложке.

Электролитическая полировка металлов

Электролитическая полировка металла не популярна среди ремесленников. Этот процесс дорог, довольно сложен и применяют его только в технически обоснованных случаях.

Большинство ванн для электролитической полировки содержит в качестве основной составляющей фосфорную кислоту, значительно более дорогую по сравнению с другими применяемыми неорганическими кислотами. Кроме трудностей, связанных с необходимостью применения ванн, подвесок и источников тока, нет и стимулов для занятия этим процессом.

Электролитическая полировка стали. Ниже приведены примеры растворов, % (по массе), для полировки стали:

Ванна	1	2	3
H ₃ PO ₄ , (плотность 1,7)	65—75	45—50	65—70
H ₂ SO ₄ , (плотность 1,84)	10—15	25—27	15—20
CrO ₃	5—6	4—5	
Вода : : : :	10—15	26—28	10—20

Ванна 1 применяется для полировки углеродистых сталей при 70—80 °C.

Ванна 2 обычно используется для полировки высокохромистых сталей в температурной области 75—90 °C.

Ванна 3 используется для полировки хромоникелевых коррозионностойких сталей при температуре 60—80 °C. Для всех трех ванн плотность тока достигала 50—60 А/дм².

Ванны готовят следующим образом: сначала растворяют хромовый ангидрид в небольшом количестве воды, затем малыми порциями добавляют фосфорную и серную кислоту. Готовая смесь нагревается до температуры 100—105 °C, а плотность раствора доводится до величины 1,7—1,74. По истечении времени в ванне накапливается трехвалентный хром и железо, удаление которых из ванны очень сложно и проще часть загрязненной ванны сменить на новую.

При электролитической полировке происходит заметное снятие металла, поэтому изделия с малыми размерными допусками, а также стальные пружины следует полировать с необходимой осторожностью. Слишком большая выдержка изделий в ванне может быть причиной образования неустраняемого брака.

Для электролитической полировки служат стальные ванны, облицованные свинцом. Высокая температура ванны, достигающая до 90°C и выше делает невозможным применение пластмасс.

Раствор нагревают в оцинкованной пароводяной рубашке. Нагрев необходим только перед началом работы, так как при большой плотности тока при полировке выделяется столько теплоты, что может возникнуть необходимость в охлаждении ванны, что в случае пароводяной рубашки нетрудно. Катодами служат свинцовые листы.

Большие затруднения обуславливаются подвесками. Лучшими являются подвески из меди, которые хорошо проводят электрический ток. Всю поверхность кроме захватов следует изолировать пластмассой. Быстро изнашивающиеся захваты с целью продления их службы необходимо покрывать электролитическим свинцом.

Во избежание трудностей, связанных с применением хромовой кислоты, можно использовать ванны с органическими соединениями.

Ниже приведены примерные составы, % (по массе) ванн для электролитической полировки стали, содержащих органические добавки:

Ванна	1	2
H_3PO_4 (плотность 1,7) . . .	45	65
H_2SO_4 (плотность 1,84) . . .	55	15
Уротропин, г/л	8—10	—
Вода	—	15
Триэтанолламин	—	5

Ванна 1 предназначена для полировки коррозионно-стойкой и углеродистой стали, ванна 2 — коррозионно-стойкой стали. Обе ванны работают при плотности $J = 25 \div 50 \text{ А/дм}^2$, $t = 60 \div 70^{\circ}\text{C}$.

Независимо от состава ванны электролитическая полировка оставляет на поверхности стали пассивированные слои, ухудшающие сцепляемость гальванических покрытий. С целью предупреждения этого, необходимо полированные изделия подвергать кратковременному травлению в 5 %-ной HCl .

Если электролитическая полировка стали является последней операцией, то промытые изделия необходимо подвергнуть 15—20-мин обработке в 10 %-ном NaOH при $60\text{—}70^{\circ}\text{C}$, что заметно влияет на повышение коррозионной стойкости.

Электролитическая полировка стали является хоро-

шей подготовкой поверхности перед функциональным хромированием.

Электролитическая полировка алюминия. Для электролитической полировки алюминия применяют кислые и щелочные ванны. Лучший блеск получают в кислых ваннах, подобных ванне для полировки стали.

Рассмотрим две ванны. Ванна 1 содержит, г/л: 400—500 H_3PO_4 (плотность 1,7), 350—400 H_2SO_4 (плотность 1,84), 50—60 CrO_3 ; состав ванны 2, г/л: 320—350 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 230—250 Na_2CO_3 .

Для применения ванны 1 требуется очень высокая плотность тока (25—50 А/дм²) и температура 65—75 °С. Время полировки 5—10 мин. С течением времени в ванне накапливается трехвалентный хром, снижающий проводимость и повышающий вязкость ванны, но не влияющий так отрицательно на протекание процесса, как при полировании стали. В результате анодного растворения изделий во время полировки ванна постепенно загрязняется алюминием, допустимая концентрация которого 30—35 г/л. Для дальнейшей эксплуатации необходима замена ванны наполовину свежим раствором. Рабочая плотность ванны должна сохраняться в пределах 1,65—1,70. Очень большая плотность ванны приводит к образованию белых пятен на поверхности изделий. В этом случае доливают воду, снижая таким образом плотность до 1,65 и нагревают ванну до 85 °С в течение 2 ч.

Ванна 2 является примером простого щелочного электролита, который не дает такого большого блеска, как ванна 1, но состоит из простых компонентов. Рабочая температура ванны достигает 80—85 °С, плотность тока 2—6 А/дм², время обработки 10—20 мин. Изделия погружают в ванну и после 30-с выдержки включают ток. После 20-мин полировки изделие теряет слой ~5 мкм. Радужный слой с поверхности полированных изделий удаляют в водном растворе, содержащем 55 см³ фосфорной кислоты и 30 г хромового ангидрида в 1 л. Обработка длится ~3 мин при 60 °С. Вместо вышеприведенного раствора можно применять 10 %-ную азотную кислоту.

В качестве добавки, улучшающей работу щелочных ванн для полировки алюминия применяют алюмокалиевые квасцы (~15 г/л), чем также снижают концентрацию тринатрийфосфата.

По мере эксплуатации в щелочных ваннах накапливается алюминий, легко удаляемый при декантации ра-

створа, так как соединения алюминия осаждаются на дне ванны. Катодами в щелочных ваннах служат стальные листы.

Электролитическая полировка меди и ее сплавов. Медь и ее сплавы можно полировать в одной фосфорной кислоте, однако в очень, узком диапазоне плотности тока. Применяют преимущественно ванны с добавками, расширяющими рабочий диапазон.

Ниже приведены составы, г/л, ванн, рекомендованных для практического применения:

Ванна	1	2
H_3PO_4 (плотность 1,7)	900—1200	900—1300
CrO_3	100—150	—
Тиомочевина	—	3—6

Ванна 1 характеризуется рабочей температурой 18—30 °C $I=15\div 50$ А/дм². Время полировки от нескольких до десяти минут.

Повышение температуры ванны может привести к травлению поверхности материала и ускорить реакцию восстановления шестивалентного хрома до трехвалентного. Чтобы не допустить перегрева раствора, плотность электрического тока не должна превышать 1 А на литр ванны. Ванна 1 готовится так: хромовый ангидрид растворяют в небольшом количестве воды и добавляют его порциями при слабом перемешивании к фосфорной кислоте. Плотность готовой ванны 1,58—1,60; если она меньше, то необходим нагрев до 100 °C до получения необходимой плотности. Катоды свинцовые. Эта ванна рекомендуется для полировки большинства медных сплавов, за исключением латуни с добавкой свинца и кремниймарганцовистой бронзы.

Ванна 2 не содержит хромового ангидрида, что значительно упрощает проблему сточных вод. Рабочая температура ванны не должна превышать 40 °C, а плотность тока находится в пределах 15—20 А/дм². Катоды служат медные пластины.

Медь, переходящая в раствор во время анодной полировки, осаждается на катодах. Через определенное время следует заменять около 1/3 ванны на новую.

Свойства и применение медных покрытий

Свежеосажденные медные покрытия весьма украшают изделие, особенно при использовании ванн с блескообразователями. Под воздействием атмосферы медь теряет блеск и покрывается темным налетом. Медные покрытия защищают сталь от коррозии только в том случае, если они беспористые. Если в медном покрытии существуют поры, достигающие подложки, то при доступе влаги образуются коррозионные пары, в которых растворимым электродом является стальная подложка, в результате чего появляются язвы под покрытием, приводящие к его отслоению.

Медные покрытия применяют в основном как подслои перед никелированием при нанесении многослойных (Cu—Ni—Cr) покрытий. Медь и медные покрытия можно химически и электрохимически окрашивать в разные цвета, что используется при отделке ювелирных и галантерейных изделий.

Функциональные медные покрытия применяются для защиты стали от цементации. Очень хорошая электропроводность меди широко используется в электротехнике и электронике. Примером этого служат волноводы и печатные платы. Очень интересной областью является электролитическое изготовление медных форм для производства изделий из пластмасс. Художественная промышленность использует меднение для получения точных копий ценных резб, медальонов и т. д.

Развитие гальванической металлизации пластмасс увеличило заинтересованность медными покрытиями в равной мере как в виде тонких проводимых слоев, получаемых без использования электрического тока методом восстановления, так и в виде толстых электролитических покрытий, образующих первый слой при наложении многослойных покрытий.

Электролиты меднения

Основные виды электролитов для электролитического меднения — цианидные и кислые (предпочтительно сульфатные). Пирофосфатные, фторборатные и аминосульфоновые ванны применяют для специальных целей.

Цианидные ванны. Несмотря на токсичность цианидных ванн и ныне широко применяются для непосредственного меднения стали и цинковых сплавов. Кроме того, эти ванны отличаются хорошей кроющей способностью. С точки зрения катодного выхода по току цианидные ванны уступают кислым, однако из-за большого значения электрохимического эквивалента — 2,371 г/(А·ч) — медь осаждается очень быстро, тем более, что в современных ваннах с большой концентрацией меди допускается большая плотность тока. Ниже приведены зависимости от толщины покрытия (S) и времени осаждения (τ) плотности тока (J) в цианидной ванне с катодным выходом по току 60 %:

τ , мин	5	10	15	20	25	30	40
J , А/дм ² при S , мкм:							
1	1,32	2,66	3,98	5,31	6,64	7,98	10,62
2	2,66	5,31	7,97	10,62	13,38	15,94	21,24
3	3,98	7,97	11,95	15,94	19,92	23,9	31,88
4	5,30	10,62	15,33	21,24	26,55	30,66	42,48

τ , мин	50	60	80
J , А/дм ² , при S , мкм:			
1	13,28	15,96	21,24
2	26,76	31,78	42,48
3	39,8	47,8	63,76
4	51,1	61,32	84,96

Ниже приведены примеры составов, г/л, типичных цианидных ванн меднения:

Ванна	1	2	3
CuCN	15	19—45	50—130
Cu в CuCN	11	15—30	35—90
NaCN*	23 6	26—53 4—9	—
KCN*	—	—	75—180 11—19
Na ₂ CO ₃	15	15—60	—
KOH	—	—	31—52
NaKC ₄ H ₄ O ₆ ·4H ₂ O	—	30—60	—

* В знаменателе — содержание свободного цианида.

Рекомендуется перемещение катодной штанги. Тартратные ванны применяют для обработки на подвесках и во вращающихся установках. В последнем случае сле-

дует поддерживать свободный цианид на верхнем пределе. Кроме бесспорных недостатков применения тарtratных ванн следует отметить, что присутствие тарtratов затрудняет удаление меди из сточных вод.

Ванна 1 может работать при комнатной температуре и плотности $J=0,5 \div 1$ А/дм², но допустимо повышение температуры до 40—50°C, что позволяет производить меднение при 1—2 А/дм². Эта ванна применяется для так называемого ударного меднения с толщиной слоя 1 мкм перед никелированием латуни, содержащей свинец или для нанесения подслоя на изделие, покрываемые сплавом олова со свинцом. При предварительном меднении цинковых отливок толщина слоя покрытия должна достигать около 2 мкм в ванне 1 и 5—10 мкм в ванне 2. С целью улучшения внешнего вида покрытия в ванну добавляют тиосульфат натрия (0,5—1,0 г/л). Частая добавка вредна, так как продукты распада этого вещества могут служить шероховатости покрытия. Катодный выход по току очень низок, как правило, ниже 60 %. В предельных случаях при большом избытке свободного цианида на катоде выделяется лишь водород.

Ванна 2 содержит добавки натрийкалиевого тарtrата, что оказывает положительное влияние на работу анодов, улучшает структуру покрытия и замедляет процесс образования карбонатов в ванне.

Ванна 3 характеризуется большой концентрацией меди и относительно малым содержанием свободного цианида. При таком химическом составе возможно отделение слабо приставшего слоя меди от поверхности стальных изделий при их погружении в ванну. Это происходит как и в кислой ванне, в результате контактного обмена. С целью предупреждения этого явления следует производить предварительное меднение стали в ванне 1. Температура ванны 3 поддерживается в пределах 60—80°C, плотность тока 2—6 А/дм², а катодный выход по току составляет ~90 %; ванну перемешивают воздухом. Рекомендуется готовить ванну 3 из калийных солей, лучше натриевых проводящих ток, повышающих катодный выход по току и не требующий такой высокой температуры во время меднения.

С целью улучшения структуры покрытия и получения блеска в ванну вводят разные добавки: роданиды, соединения селена, свинца, поверхностно-активные вещества и т. д. Широко используется в качестве добавки роданид

калия (~ 15 г/л). Гладкость поверхности можно улучшить, используя остановки в подаче тока или периодически меняя его направление, например, каждые 10 с, давая остановки на пару секунд. Еще лучшие результаты дает периодическое изменение направления тока, в результате которого изделие становится на определенное время анодом. Этого рода технология требует очень сложной аппаратуры, дорогой и преимущественно мало стабильной в работе.

Приготовление цианидных ванн. Электролит следует готовить в запасной ванне. Если это новая винипластовая ванна, то ее очищают так: сильной струей воды удаляют пыль, шлак после сварки и проч.; раствором безводного карбоната натрия моют ванну и ополаскивают проточной водой; водой с добавкой едкого натра, 5 г/л, наполняют ванну, после чего раствор нагревают до 50°C и оставляют на ночь; сливают раствор и старательно промывают ванну водой.

В очищенную таким образом ванну вносят компоненты, соблюдая следующий порядок: вливают половину необходимого количества воды для рабочей ванны; воду нагревают до 50°C ; добавляют карбонат натрия и, если предусмотрено в рецепте ванны, едкий натр и натрийкалиевый тартрат, размешивая до полного растворения составляющих; добавляют цианид натрия или калия и размешивают до полного растворения; добавляют малыми порциями цианид меди при постоянном перемешивании вплоть до полного растворения; доливают воды до необходимого объема и, исходя из анализа, доводят состав ванны до нормы; перекачивают раствор с помощью фильтрующего насоса в рабочую ванну.

Эксплуатация цианидных ванн. Стабильность ванны заключается, в основном, в поддержании необходимой концентрации меди и свободного цианида, исходя из анализа. Простой способ, применяемый в мастерской, состоит в наблюдении анодов и ванны.

Поверхность анодов должна соответствовать величине поверхности обрабатываемой загрузки. В ванне 1 поверхность анодов должна быть по крайней мере равна поверхности загрузки, а в ваннах 2 и 3 по крайней мере в двое больше.

Надежность работы цианидных ванн в определенной степени зависит от поддержания на определенном уровне величины рН: 11—12 в ванне 1, 12—12,5 в ваннах 2 и 3.

Для повышения pH служат раствор едкого натра или едкого кали, а для снижения — раствор бикарбоната натрия. Последний следует применять разумно, так как частая добавка может привести к недопустимому обогащению ванны карбонатами. Некоторые применяют очень разбавленную уксусную кислоту, что можно делать лишь при хорошей работе вентиляционной системы.

Важна фильтрация ванны меднения. Загрязнение твердыми или коллоидными веществами способствует шероховатости покрытий, особенно чувствительной при толстых покрытиях. Фильтрование следует проводить в ванне 1 периодически, а в ваннах 2 и 3 — постоянно. Через определенное время рекомендуется с целью устранения органических загрязнений фильтрование через активированный уголь.

Ванны 2 и 3 необходимо механически перемешивать подвижными катодными штангами, совершающими возвратно-поступательное движение. Это оборудование известно в гальванических мастерских.

Для составления ванны меднения необходимо пользоваться химикатами соответствующей чистоты, предназначенными для гальванических целей в соответствии со следующими нормами: цианид меди (основной компонент) — BN-75/6068-01; цианид натрия — BN-75/6068-06, цианид калия — BN-66/6068-02, карбонат натрия — BN-66/6068-63, технический хлопьевидный едкий натр, сорт 1, — PN-75/C-84002.

Сильное газовыделение на поверхности изделий при меднении в ванне свидетельствует об избытке свободного цианида или также об очень малой концентрации металла. В предельном случае не наблюдается порозовения поверхности изделий. Следовательно, необходимо добавить в ванну цианид меди, в количестве сначала нескольких, а если это не поможет, то и нескольких десятков граммов на литр, что снижает концентрацию свободного цианида и повышает содержание металла. При полном отсутствии свободного цианида ванна приобретает голубой цвет и аноды покрываются зеленым шламом. В таких случаях следует малыми порциями добавлять цианид натрия или калия, пока ванна не примет нормальный цвет. Если аноды блестят и имеют кристаллический вид, то это свидетельствует о чрезвычайно высокой концентрации свободного цианида. В этом случае необходимо добавить ~ 5 г/л цианида меди.

Иногда на поверхности анодов появляется черный налет, отрицательно влияющий на процес меднения. Это является следствием загрязнения ванны свинцом, когда изделия из сплавов свинца, срываются с подвесок на дно ванны и лежат там долгое время. После удаления этих предметов из ванны следует удалить свинец электролитически при малой плотности тока ($\sim 0,3 \text{ А/дм}^2$), используя волнистые стальные пластинки, подвешенные к катодной штанге.

В цианидных ваннах, в результате длительной эксплуатации накапливается избыточное количество карбонатов, которые могут быть причиной шероховатости покрытий. Удаление карбонатов довольно сложно, особенно трудно удалить карбонаты калия, которые невозможно «выморозить» так легко, как карбонаты натрия. Выдерживая ванну 8 ч при 5°C , можно вымораживать 15 г/л карбоната натрия. При фильтрации вымороженного карбоната калия теряется определенная часть металла. С целью удаления карбоната калия отбирают часть ванны в эмалированную емкость нагревают ее до 80°C и добавляют известковую воду: $\sim 0,5 \text{ л}$ на 30 л ванны, перемешивают ванну 2 ч, после чего отфильтровывают осадок.

Сульфатные ванны. С появления гальванотехники и до настоящих дней пользуются заслуженным признанием из-за их простого состава, легкости обслуживания и катодного выхода по току, достигающего 100 %.

Ниже приведены примеры кислых ванн:

Ванна		1	2
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, г/л	: : :	180—220	60—80
H_2SO_4 , г/л	. . .	40—60	180—200

Ванна 1 универсальна. Для гальванопластических процессов применяют более концентрированные ванны и нередко содержащие органические добавки, измельчающие зерно и противодействующие образованию наростов, в особенности создающих трудности при образовании толстых покрытий. Среди этих добавок чаще всего упоминают желатин, столярный клей, декстрин, вытяжку из мыльного корня, фенолсульфоновую кислоту, тиомочевину, этиловый спирт и т. д.

Ванна 2 применяется для меднения печатных схем с металлизированными отверстиями. Она характеризуется значительно меньшим содержанием меди и большой

ТОЛЩИНА МЕДНОГО ПОКРЫТИЯ s В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ВРЕМЕНИ
ОСАЖДЕНИЯ τ И ПЛОТНОСТИ ТОКА В КИСЛОЙ СУЛЬФАТНОЙ
ВАННЕ ПРИ КАТОДНОМ ВЫХОДЕ 100 %

τ , мин	s , мкм при J , А/дм ²				τ , мин	s , мкм при J , А/дм ²			
	1	2	3	4		1	2	3	4
5	1,10	2,20	3,32	4,43	30	6,64	13,28	19,92	26,56
10	2,21	4,43	6,64	8,85	40	8,85	17,70	26,56	35,41
15	3,32	6,64	9,96	13,28	50	11,07	22,13	33,20	44,26
20	4,43	8,85	13,28	17,70	60	13,28	26,56	39,84	53,11
25	5,53	11,07	16,60	22,13	80	17,70	35,41	53,11	70,82

концентрацией серной кислоты. Желательно присутствие хлоридов, ~ 30 мг/л. В промышленности в ванну этого типа вводят специальные органические добавки. Толщина медного покрытия в зависимости от времени осаждения и плотности тока приведена в табл. 4.

Технические условия на сульфат меди для гальванотехнических целей приведены в отраслевых нормах BN-75/6068-05.

Серная кислота не должна содержать металлических загрязнений отрицательно влияющих на свойства покрытий. Среди доступных на рынке сортов серной кислоты следует выбрать кислоту с возможно меньшим содержанием мышьяка, например, K_S концентрированная, сорт 1 по PN-69/C-84058.

Запасную ванну моют очень тщательно, ополаскивают 5 %-ной серной кислотой, а также проточной и деминерализованной водой, сначала вливают половину необходимой воды, нагревают ее до 50°C и добавляют сульфат меди при непрерывном перемешивании. После полного растворения сульфата отфильтровывают его в рабочую ванну, которая очищается также, как и запасная, и добавляют порциями серную кислоту при непрерывном перемешивании. Фирменные ванны, содержащие специальные блескообразующие добавки, составляют в соответствии с пожеланиями производителя. Запасная и рабочая ванны должны иметь облицовку из твердой резины или поливинилхлорида. Для скоростного осаждения меди необходима установка для перемешивания сжатым воздухом, пропущенным через маслофильтр. Механическое загрязнение в ванне удаляется с помощью фильтрационного насоса. Это очень важно в гальванопласти-

ке в случае нанесения очень толстых покрытий. Ванну нагревают погруженными нагревателями, находящимися в керамическом кожухе.

В сульфатных ваннах, эксплуатируемых при комнатной температуре без перемешивания, плотность тока составляет 1,0—1,5 А/дм². В ваннах, перемешиваемых воздухом, можно проводить меднение при 5 А/дм²; а при нагреве до 40 °С — даже при 10 А/дм².

Кислая сульфатная ванна блестящего меднения. Значительным шагом вперед в области меднения была разработка кислых ванн с блескообразователями.

Много лет в ПНР с успехом применялись сульфатные ванны с добавками, выпускаемыми известной фирмой «Efco Udyllite». Эта добавка носит фирменное название UBAC.

В Институте точной механики разработана ванна для блестящего меднения, которая применяется в настоящее время вместо ранее очень популярной ванны с добавкой UBAC.

Эксплуатация сульфатных ванн. Самым простым способом эксплуатации является поддержание концентрации основных составляющих, исходя из результатов химического анализа. Важны также наблюдения за ванной, выполненные обслуживающим персоналом.

Шероховатость покрытий и образование наростов вызывается загрязнением ванны твердыми частицами. Действенным средством является фильтрование ванны. Чересчур большая плотность тока и низкая температура дают порошковидные и пригоревшие покрытия.

При очень малой концентрации серной кислоты ухудшается кроющая способность ванны и аноды покрываются темным налетом, приводящим к снижению плотности тока за несколько минут после включения. Поэтому необходимо добавить чистой серной кислоты, а если это не поможет, то следует увеличить подачу кислоты, пока аноды не перестанут покрываться налетом.

Если аноды имеют очень блестящий и кристаллический вид, то это свидетельствует об избытке серной кислоты. Часть ванны отливают в меньшую ванну, нагревают до 50 °С и добавляют карбонат меди до нейтрализации ванны, после чего отфильтровывают в рабочую ванну.

Очень важной проблемой является хрупкость медного покрытия, что особенно болезненно чувствуют специа-

листы, занятые в гальванопластике. Причина лежит в органических загрязнениях, часто присутствующих в ваннах с добавками желатина, казеина, столярного клея, вытяжки мыльного корня и других веществ, вводимых с целью снижения опасности образования наростов. Эффект таков, что наростов становится меньше, но в ванне накапливаются продукты распада органических веществ, что отрицательно сказывается на механических свойствах покрытия, они преимущественно охрупчиваются. С целью удаления вредных органических загрязнений следует добавлять активированный уголь «Carborol S-extra». Уголь не следует добавлять прямо в рабочую ванну, а им следует заполнить фильтр, как это описано в главе о никелировании.

Сульфатные ванны характеризуются большой стабильностью по высоким катодному и анодному выходам по току. Но это не означает, что можно в течение длительного времени не дополнять ванны основными составляющими, которые уносятся изделиями из ванны. Доливание через определенное время воды приводит к чрезмерному разбавлению ванны, что равноценно снижению проводимости. Следовательно, необходимо через определенное время проверять плотность ванны ареометром и в случае необходимости доливать свежий раствор, составленный из сульфатов меди (50 г/л) и концентрированной серной кислоты (5 см³/л).

Очень опасно загрязнение ванны для меднения соляной кислотой, что проявляется, между прочим, в зеленом налете на анодах. Соляная кислота попадает в ванну преимущественно из-за неосторожности обслуживающего персонала. Ее устранение в условиях мастерской практически невозможно и при сильном загрязнении ванну следует заменить новой. Следовательно, нельзя применять для приготовления кислотной сульфатной ванны городской, сильно хлорированной воды. В крайнем случае необходимо такую воду обесхлорить.

Медные аноды

При заказе медных анодов часто совершают ошибку, заключающуюся в лаконичной формулировке, ничего не говорящей о меди, какой марки идет речь. Прежде всего необходимо сослаться на стандарт PN-73/H-92910, в котором заметно разделены аноды для кислой и щелочных ванн. Это особенно важно, так как не существует уни-

версальных анодов — в одинаковой степени пригодных для работы в кислых и щелочных ваннах. Аноды для кислых ванн содержат 0,03—0,07 % Р, который препятствует образованию шлама — одной из причин шероховатости покрытий.

Медные аноды изготавливают в виде пластин толщиной 5, 7, 10 и 15 мм, шириной 100, 150, 200 и 300 мм, длиной 500, 600, 700, 800, 900 и 1000 мм. Кроме того, производятся прутки эллиптического сечения длиной 300—2000 мм.

Можно также применять аноды в виде кубиков размерами 25×25 (5÷15) мм. Такие кубики в титановых коробках применяют в кислых ваннах. В заказах следует использовать стандартные обозначения.

Примеры обозначения: «Медный анод MIG/К, кубик 15» — означает кубик толщиной 15 мм для кислой ванны; «Медный анод MIG/К 5×300×1000» — анод в виде пластины толщиной 5 мм шириной 300 мм и длиной 1000 мм для кислой ванны; «Медный анод MIG500» — анод в виде 500-мм прутка эллиптического сечения для щелочных ванн.

Удаление медных покрытий

Рассмотрим примеры растворов для удаления медных покрытий.

В ванне 1, содержащей, г/л: 250CrO₃ и 100 (NH₄)₂SO₄, медь удаляют с поверхности стали химическим методом. Ванна работает при комнатной температуре до полного удаления меди. Ванна 2, содержащая, г/л: 100NaCN 50NaOH, применяется для удаления меди с поверхности стали, причем изделия навешиваются как аноды, а катодами служат стальные пластины; температура — комнатная, напряжение ~6 В.

Глава 4

НИКЕЛИРОВАНИЕ

Свойства и применение никелевых покрытий

Никелирование — самый популярный гальванотехнический процесс. Привлекательный вид, высокая коррозионная стойкость и механические свойства говорят в поль-

зу более широкого применения никеля с декоративно-защитными и функциональными целями.

Никель, нанесенный непосредственно на сталь, носит характер катодного покрытия и, следовательно, защищает только механическим путем. Несплошность покрытия способствует образованию коррозионных пар, в которых сталь является растворимым электродом. В результате этого возникает коррозия под покрытием, которая разрушает стальную подложку и приводит к отслаиванию никелевого покрытия. С целью предупреждения этого явления сталь необходимо покрывать плотным без пористости толстым слоем никеля.

Никелевые покрытия являются основой многослойных декоративно-защитных систем $Ni - Cr$ и $Cu - Ni - Cr$. Применение ванн с блескообразователями значительно упрощает технологию нанесения многослойных покрытий.

Из-за высоких механических свойств никель применяют для восстановления изношенных деталей машин, гальванопластического изготовления инъекционных форм, и конструкционных элементов, которые трудно или даже невозможно изготовить обычными механическими методами. В химической промышленности толстым слоем никеля покрывают детали, подверженные воздействию крепких щелочей.

Ванны никелирования

Широко применяется в мастерских ванна, состоящая из трех основных компонентов: сульфата никеля, борной кислоты и хлорида, например, никеля.

Сульфат никеля — источник ионов никеля. Хлорид (никеля) существенно влияет на работу никелевых анодов. В безхлоридных ваннах происходит сильное пассивирование никеля, вследствие чего уменьшается содержание никеля в ванне, а результат — снижение выхода по току и ухудшение качества покрытий. В присутствии хлоридов аноды растворяются в степени, достаточной для нормального протекания никелирования. Хлориды повышают проводимость ванны и «работоспособность» ванны при загрязнении цинком. Борная кислота облегчает поддержание pH на одном уровне. Эффективность этого действия в значительной степени зависит от концентрации борной кислоты (на практике преимущественно ~ 30 г/л).

По поводу применения хлорида никеля не всеми признается желательным. Из-за высокой его цены, и часто, трудности приобретения. Однако необходимо учесть что, вводя в ванну хлорид никеля, мы вводим в ванну и никель. В хлориде $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ теоретически содержится 24,69 % никеля и, следовательно, введя этот хлорид в количестве 40 г/л, мы увеличиваем содержание никеля в ванне примерно на 10 г/л, что уже имеет определенное значение.

Другим, часто дискутируемым вопросом является применение хлорида натрия как источника хлоридов. Известно, что многие гальванические мастерские успешно вводят в ванны блестящего никелирования NaCl .

Существует много причин плохой работы никелевых ванн, и утверждение, что причина — в использовании поваренной соли, мало обосновано. Даже хорошо известная среди гальванотехников английская фирма «Canning» вводит в состав ванны для блестящего никелирования NiSO_4 хлорид натрия в количестве 28 г/л.

Вместо хлорида натрия можно применять другой хлорид, например, как в ПНР, хлорид магния.

В течение многих лет известна и повсеместно применяется сульфатная ванна Уоттса. Содержания отдельных компонентов — основы ванн Уоттса для нанесения матовых покрытий составляют, г/л: $(200 \div 350) \text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $(30 \div 60) \text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(25 \div 40) \text{H}_3\text{BO}_3$.

Часто в состав ванны Уоттса вводят добавки так называемых электропроводных солей, повышающих электропроводность ванн и улучшающих внешний вид покрытия. Среди этих солей наиболее применяем сульфат магния (~ 30 г/л), в ваннах для массовой обработки мелких деталей его концентрация значительно выше.

Сульфат никеля чаще всего вводят в концентрации 250—350 г/л. В течение длительного времени считали целесообразной верхнюю границу концентрации, что позволяло проводить процесс при больших плотностях тока без опасения прижога покрытия на ребрах и на выступающих участках. В последнее время наметилась тенденция к ограничению сульфата никеля ≤ 200 г/л, чем заметно снижаются потери раствора.

Концентрация хлоридов в никелевой ванне точно не нормирована. В так называемых хлоридных ваннах концентрация хлорида никеля превышает 200 г/л и, следовательно, нет необходимости в добавке сульфата нике-

ля. В условиях мастерской это не оправдывается, даже исходя из цены хлорида никеля.

Концентрация борной кислоты достигает 25—40 г/л. Ниже 25 г/л увеличивается тенденция к быстрому защелачиванию никелевой ванны. Однако превышение уровня в 40 г/л может оказаться неблагоприятным благодаря возможности кристаллизации борной кислоты в форме кристаллов, оседающих на стенках ванны и анодах. Особенно легко протекает это явление в неблагоприятных или слабо обогреваемых ваннах.

Сульфатная ванна работает в широком диапазоне температур, плотности тока и pH. При комнатной температуре никелирование применяется редко. Для покрытий, нанесенных в холодных ваннах, часто происходит при декоративном хромировании отслаивание никеля вместе с хромом. Поэтому следует нагревать ванну по крайней мере до 30 °C.

Ванна с блеообразователями работает при 50—60 °C. Плотность тока необходимо выбирать экспериментально с тем, чтобы не происходило прижога покрытий.

Сульфатная ванна работает надежно в широком диапазоне pH. Ранее в ваннах, поддерживалась, как правило, величина $\text{pH} = 5,4 \div 5,8$, что мотивировалось меньшей агрессивностью и лучшей кроющей способностью ванны. Однако столь высокое значение pH приводит к значительному росту напряжений в никелевых покрытиях. Поэтому в большинстве применяемых в промышленности ванн $\text{pH} = 3,5 \div 4,5$.

Современные ванны требуют перемешивания, что необходимо с точки зрения интенсификации процесса никелирования и уменьшения опасности питтинга. Перемешивание ванны тянет за собой необходимость непрерывной фильтрации с целью устранения механических загрязнений.

Перемешивание с помощью подвижной катодной штанги не так эффективно, как перемешивание сжатым воздухом, и кроме того, оно требует специального ингредиента, исключающего пенообразование. Соответственно очищенный воздух служит в настоящее время в гальванических мастерских ПНР для перемешивания всех никелевых ванн, оборудованных устройствами для блестящего никелирования, изготавливаемыми в Институте точной механики.

Общая характеристика ванн блестящего никелирова-

ния. Традиционные ванны для нанесения матовых покрытий применяются в настоящее время неограниченно. Их используют, в частности, для предварительного никелирования стальных изделий перед кислотным меднением, полагая, что на матовом никеле матовое покрытие, осажденное в кислой ванне, имеет лучшую адгезию, чем на блестящем никеле. Это допущение иногда обосновано, так как в ваннах с блескообразователями накапливаются продукты распада органических добавок, приводя к пассивированию никелевых покрытий преимущественно в гальванических мастерских, работники которых пренебрегают правилами сохранения никелевых ванн, длительно эксплуатируемых без регенерации.

Однако, существует ситуация, заставляющая отказаться от никелирования в ваннах с блескообразующими добавками, по той причине, что блестящие покрытия недостаточно пластичны и разрушаются при изгибе никелированных предметов. Перед принятием решения об использовании блестящего никелирования в серийном производстве сначала необходимо проверить пригодность этого процесса на образцах.

Расход никелевых анодов. Практики, занимающиеся никелированием ежедневно, знают, что расход никеля связан, в основном, с расходом никелевых анодов, обуславливающим также потребность в частом пополнении анодов; вместе с тем ванна работает целыми месяцами без надобности в добавке сульфата никеля.

Желая сэкономить на никеле, некоторые работники мастерских идут по линии наименьшего сопротивления и просто наносят тонкое покрытие, ухудшая тем самым качество изделия. Зависимость массы осажденного никеля от толщины покрытия показана в табл. 5. Так, при толщине никелевого покрытия 10 мкм, часто используемого в качестве подслоя под декоративный хром для легких условий эксплуатации, на 1 дм² поверхности теоретически осаждается 0,89 г никеля, но на практике его будет больше. Даже если мы примем расход никеля 2 г/дм² и допустим, что 1 кг никеля стоит 1000 зл, то окажется, что стоимость требуемого никеля — 2 зл. Следовательно уменьшение толщины покрытия не дает большой экономии и может причинить ущерб авторитету фирмы.

Приготовление ванн никелирования. Для приготовления ванн никелирования рекомендуется применять де-

ВРЕМЯ, НЕОБХОДИМОЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НИКЕЛЕВОГО ПОКРЫТИЯ
ЗАДАННОЙ ТОЛЩИНЫ, s , И МАССА ОСАЖДЕННОГО НИКЕЛЯ,
 m_{Ni} , В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПЛОТНОСТИ ТОКА. ВЫХОД ПО ТОКУ
НА КАТОДЕ 92,5 %

s , МКМ	m_{Ni} , г/дм ²	τ , мин, при J , А/дм ²				
		1	2	3	4	5
2,0	0,181	9,3	4,7	3,1	2,3	1,9
5,0	0,453	26,5	13,2	8,9	6,6	5,1
7,5	0,680	39,7	19,8	13,3	9,9	7,9
10,0	0,890	52,8	26,4	17,6	13,1	10,6
15,0	1,330	79,5	39,7	26,5	19,8	15,8
20,0	1,780	105,8	52,8	35,3	26,4	21,2
25,0	2,230	130,0	66,1	43,1	32,9	26,4
30,0	2,670	155,0	77,5	51,6	38,75	31,0
40,0	3,560	205,0	102,5	68,3	51,25	41,0
50,0	4,50	262,0	131,0	87,0	65,5	52,4

минерализованную воду или в крайнем случае водопроводную. Грунтовую воду применять не следует. Рабочую и запасную ванны из стального листа футеруют изнутри твердой резиной или поливинилхлоридом. Обе ванны тщательно промывают и заполняют водой, добавляя серную кислоту ~ 5 г/л.

На следующий день ванны тщательно ополаскиваются и запасная ванна на половину объема наполняется водой. Воду нагревают до 60°C и при постоянном перемешивании растворяют сначала борную кислоту, затем сульфат и хлорид никеля.

Так как обычно для приготовления ванны применяют технические химикаты, загрязненные посторонними металлами и органическими соединениями, то необходима предварительная очистка ванны. С этой целью увеличивают pH ванны до 5,0, вводя свежесажженный карбонат никеля, полученный из сульфата никеля.

В отдельном сосуде, заполненном до половины теплой водой, растворяют сульфат никеля и заливают его водным раствором карбоната натрия до полного исчезновения зеленого осадка карбоната никеля. Осторожно сливают воду, а оставшийся осадок добавляют в ванну малыми порциями при постоянном перемешивании до $pH = 5,0$. Находящийся в продаже основной карбонат никеля не так хорош, как свежеприготовленный, так как он растворяется хуже.

Некоторые упрощают процесс повышения pH , вместо карбоната никеля добавляя малыми порциями в ванну 20 %-ный $NaOH$. В течение часа раствор необходимо интенсивно перемешивать вплоть до полного растворения зеленой взвеси карбоната никеля.

После увеличения pH до 5,0 доливают малыми порциями водный раствор перманганата калия при постоянном перемешивании вплоть до устойчивого появления бледно-розового цвета. Затем добавляют активированный уголь «Carbopol S-extra» (1 г/л) и перемешивают 2 ч. Ванну оставляют в покое до следующего дня. В таком состоянии ванна должна иметь естественный цвет сульфата никеля, если же она не имеет этого цвета, то добавляют серную кислоту до $pH=3,8 \div 4,0$; на катодную до исчезновения фиолетового цвета.

Дальнейшая очистка состоит в проработке ванн при малой плотности тока. Предварительно очищенный в запасной ванне раствор перекачивают в рабочую ванну, доводят деминерализованной водой до заданного уровня, добавляют серную кислоту до $pH=3,8 \div 4,0$; на катодную штангу подвешивают максимально возможное количество волнистых стальных пластинок и включают ток плотностью сначала $\sim 0,5 \text{ А/дм}^2$, а после нескольких десятков минут его уменьшают до $0,2\text{—}0,3 \text{ А/дм}^2$. Электролиз длится $\sim 6 \text{ ч}$ при постоянном перемешивании и температуре $\sim 60^\circ\text{C}$. По доведении pH до нормы очищенная ванна готова к эксплуатации. В ней никелируют пробные загрузки с целью выбора оптимальных условий обработки. При блестящем никелировании добавляют соответствующие вещества.

Эксплуатация и регенерация никелевых ванн. Стабилизация ванн для никелирования состоит в поддержании заданных концентраций отдельных составляющих и регуляторном устранении загрязнений.

Легче всего регулировать состав, исходя из химического анализа, однако опытный гальваник решает эти проблемы самостоятельно.

Особое внимание следует обратить на контроль и корректирование pH — ежедневную обязанность персонала; отвечающего за надежную работу никелевой ванны. Заметим, что это не очень сложно, так как ванна постепенно защелачивается, и, следовательно, возникает необходимость добавки чистой серной кислоты. Готовят раствор, содержащий 25 % (объемн.) концентрирован-

ной кислоты и 75 % (объемн.) дистиллированной воды, и добавляют его малыми порциями в ванну при постоянном перемешивании. Для контроля рН достаточно иметь индикаторную бумагу ограниченного набора, например, трех — пяти диапазонов производства ПНР.

Цветовая шкала на этой бумаге не так выразительна, как на бумажках Мерка, но после определенного времени обслуживающий персонал приобретет опыт и будет делать отсчет значений рН с достаточной точностью. Несоблюдение необходимой величины рН повлечет за собой заметное ухудшение качества покрытий.

При очень большом значении рН, т.е. при недостаточной кислотности, покрытия становятся хрупкими и склонными к шелушению, а также приобретают желтый оттенок; легко также возникает прижог покрытия в местах больших плотностей тока. При $\text{pH} \ll 4$ ослабляется блеск покрытия.

Никелевая ванна легко загрязняется металлическими примесями, особенно при обработке латунных и цинковых изделий: наиболее часто — медью, цинком, железом и свинцом. Медь придает никелевому покрытию темный цвет. Малая концентрация цинка приводит к появлению на никелевом покрытии черных точек, большая концентрация цинка проявляется в виде почернения покрытий в местах малых плотностей тока; сильное загрязнение цинком может привести к распространению черных полос по всей поверхности.

Загрязнение железом приводит к росту внутренних напряжений в покрытии, следствием чего является хрупкость никеля. Коллоидальная взвесь соединений железа, появляющаяся в никелевой ванне, может служить причиной появления сильного питтинга.

Загрязнение свинцом проявляется в виде бурого или чернобурого слоя в местах малой плотности тока. Свинец может попасть в ванну из свинцовых труб, применяемых для нагрева, или с погружаемых нагревателей, помещаемых в свинцовый кожух. Это исключительно вредно для ванн с блескообразователями.

Примесные металлы удаляют электролитически при малой плотности тока методом, описанным при составлении ванны. Время очистки зависит от степени загрязнения ванны и может длиться от нескольких часов до нескольких их десятков. Через определенное время стальные листы следует вынуть из ванны, очистить сталь-

ной щеткой и снова поместить в ванну. Не следует оставлять обесточенные листы в ванне, так как это приводит, по крайней мере, к частичному растворению в ней загрязнений.

Современные ванны для никелирования перемешиваются воздухом и, следовательно, механические загрязнения, оседающие на дне, распределяются по всему объему ванны и часть из них попадает в покрытие, придавая ему шероховатость. Таким образом возникает необходимость непрерывной фильтрации ванны, хотя в большинстве мастерских избегают этого, ограничиваясь периодической фильтрацией, и не жалуются на шероховатость покрытий. Это свидетельствует об умении поддержания ванны в надлежащей чистоте, прежде всего, о невозможности попадания анодного шлама в ванну вследствие хорошей задержки его анодным мешком.

По поводу фильтрации ванн блестящего никелирования с помощью активированного угля существуют разные мнения. Теоретически при каждой фильтрации ванны следовало бы применять уголь с целью удаления вредных органических загрязнений, к которым относят, между прочим, продукты разложения блескообразующих добавок. В действительности уголь поглощает также и некоторые необходимые для нормальной работы органические добавки, в результате чего увеличивается расход довольно дорогих препаратов, например, таких как «DF-bis».

Несмотря на такую неблагоприятную ситуацию для потребителя, необходимо здесь выбирать золотую середину, заключающуюся в том, что фильтрация через свежий активированный уголь происходит раз в неделю и, наконец, частоту замены угля можно установить, исходя из собственных наблюдений. Полный отказ от угля является технической ошибкой, так как с течением времени ванна загрязняется органическими соединениями настолько сильно, что покрытия становятся хрупкими и пассивированными, что затрудняет их декоративное хромирование.

Необходимо, однако, обратить внимание на сорт активированного угля. В ПНР применяют уголь Carborol S-extra в пылеобразном виде. Случайные сорта могут принести больше вреда, чем пользы, так как они загрязнены примесными металлами, например, цинком.

Несмотря на большую заботу о никелевой ванне, она

может так загрязниться органическими веществами, что возникает необходимость капитальной регенерации с использованием перманганата калия.

Содержимое ванны, нагретой до 60°C , перекачивают в запасную ванну и доводят рН с помощью карбоната никеля до 5,5—5,8. Растворенный в воде перманганат добавляют малыми порциями до получения бледно-розового цвета. Во время введения перманганата обязательно тщательное перемешивание.

На каждый литр таким образом обработанной ванны добавляют 3 г активированного угля и сильно перемешивают в течение нескольких часов. Затем оставляют ванну на 10—12 ч, после чего прозрачный раствор отфильтровывают осторожно в рабочую ванну, не трогая осадок на дне. Если розовый цвет остается и далее, то добавляют пергидроль, разбавленный в дистиллированной воде в соотношении 1 : 5 до получения нормального зеленого цвета ванны. С целью предупреждения избытка пергидроля его добавляют небольшими порциями. После корректировки рН никелируют пробные изделия, помня, что блеск будет хуже, так как часть блескообразующего раствора была уничтожена и лишь после дополнения блескообразователей будет получен желаемый декоративный вид.

Железо, загрязняющее никелевую ванну, устраняют, в основном, во время описанной выше обработки при малой плотности тока, однако, для более полного удаления этого металла поступают следующим образом:

электролит переливают в запасную ванну, нагревают до температуры 60°C и подщелачивают до $\text{pH}=6$ карбонатом никеля или едким натром, причем необходимо перемешивание. Затем добавляют пергидроль в количестве $1\text{ см}^3/\text{л}$, перемешивают 3 ч и оставляют в покое до следующего дня. Светлый раствор отфильтровывают осторожно в рабочую ванну, наблюдая, чтобы осадок на дне ванны не попал в чистую ванну.

После доведения рН до нормы проводят пробное никелирование и дополняют блескообразующие добавки до получения желаемого блеска.

Правильная дозировка блескообразующих веществ является основным условием успеха при блестящем никелировании. Производители блескообразователей дают приблизительный расход вещества в зависимости от прохождения количества электричества в ампер-часах, но

лишь в немногих мастерских есть электросчетчики, а регистрация нагружения ванны в виде подробных записей — не столь простое дело, как кажется.

При длительной эксплуатации ванны возникают различные ситуации, которые сопровождаются значительной потерей блескообразователей, например, при регенерации ванн, описанных выше. Это происходит за пределами электричества.

Содержание блескообразователя в ванне можно определить аналитически, однако для этого надо иметь соответствующее оборудование и основательное знание лабораторной методики. Можно пользоваться услугами специальных лабораторий, однако это не всегда возможно. Следовательно, остается собственная инициатива гальваника, обслуживающего ванну, или другого более грамотного человека.

Если получим полублестящее покрытие, то это значит, что в ванне очень мало блескообразователя. На 100 л ванны можно добавить 25 см³ добавки «DF-bis». Если это не приведет к улучшению блеска, то причина лежит в самой ванне. Следует определить pH и температуру ванны и, если после корректировки этих параметров и дальше нет улучшения, то необходимо приступить к очистке ванны с помощью активированного угля и электролиза при малой плотности тока, что подробно описано при рассмотрении ванн.

Очень трудная ситуация возникает в случае избыточного введения блескообразователей. В этом случае покрытия становятся хрупкими в местах очень малой плотности тока; например, в местах контакта изделия с подвесками образуются видимые черные пятна и может быть даже окончательный брак покрытий. Следовательно, необходимо избавиться от избытка блескообразователя, прорабатывая ванну в нормальных условиях, повесив на катодную штангу отходы стального листа, соответственно обезжирив их и протравив.

Одним из часто встречающихся дефектов никелевых покрытий является пористость — так называемый питтинг — небольшие углубления в покрытии, напоминающие налеты, возникающие при никелировании в результате прилипания пузырьков водорода к поверхности катода. Это объясняется большим поверхностным натяжением, в особенности в ваннах для никелирования.

В месте расположения пузырька покрытие не образуется, возникает кратер.

Кроме водорода на поверхности катода могут оседать и пузырьки воздуха, содержащегося в ванне. Не работающая ванна охлаждается и поглощает определенное количество воздуха. При нагревании ванны воздух выделяется в виде пузырьков, часть из которых оседает на поверхности катода, приводя к питтингу. Перед началом никелирования ванну следует нагреть до температуры на несколько градусов выше обычно применяемой, выключить нагрев и подождать, пока температура не снизится до нормы. Кроме того, воздух может попасть в ванну вследствие неплотности фильтрующего насоса. Неплотность насоса, безусловно следует устранить.

Большое влияние на образование питтинга имеет также и состояние подложки, пористость которой, неметаллические включения и всякого рода загрязнения поверхности способствуют образованию питтингов. Таким же образом влияют загрязнения ванны взвесью или продуктами распада органических веществ.

С целью предупреждения образования питтинга в ванну добавляют окисляющие или смачивающие вещества. К первым относится пероксид водорода, добавляемый в обычные ванны в виде пергидроля в количествах 0,2—0,5 см³/л.

В ванны с блескообразователями пергидроль не добавляют, так как он действует разрушающе на органические вещества. В таких случаях добавляют смачивающие вещества, например, лаурилсульфат натрия, в количестве 0,1—0,2 г/л.

Пероксид водорода и смачивающее вещество не являются радикальными противопиттинговыми средствами. Устранить газовые пузырьки помогает механическое встряхивание изделий на подвесках в ванне. Подвижная катодная штанга, а еще лучше перемешивание ванны сжатым воздухом, намного облегчает борьбу с питтингом. При устойчивом питтинге следует применять очистку ванны активированным углем.

Никелевые аноды

Никелевые аноды изготовляют в соответствии со стандартом PN-82/H-92914 размерами 25×25×(3÷8) мм и листов шириной 100—300 мм, длиной 600—1000 мм и толщиной 6—12 мм.

Химический состав анодов должен соответствовать стандарту PN-79/H-82181, а листов — стандарту PN-79/82180. Аноды в виде листов имеют марки № 2, № 3 и № 6А. Для блестящего никелирования применяют аноды № 2.

Пример обозначения анодов при размещении заказа: анод никелевый № 2 8×300×600 в соответствии со стандартом PN-82/H-92914. Кубики размещаются в титановых корзинах.

Снятие никелевых покрытий

Никелевые покрытия на стали и сплавах меди, как правило, удаляются в ванне с разбавленной серной кислотой. К 20 л холодной воды добавляют при постоянном перемешивании порциями 30 л концентрированной серной кислоты, наблюдая, чтобы температура не была выше 60 °С. После охлаждения ванны до комнатной температуры ее плотность должна быть ~1,63.

С целью снижения опасности затравливания материала подложки в ванну добавляют глицерин 50 г/л. Ванны изготовляют из винипласта. Изделия навешиваются на средней штанге, соединенной с положительным полюсом источника тока. Боковые штанги, на которых навешаны свинцовые листы, соединяют с отрицательным полюсом источника тока.

Температура ванны не должна превышать 30 °С, так как горячий раствор действует агрессивно на подложку. Плотность тока достигает 4 А/дм², но можно изменять напряжение в пределах 5—6 В.

Через определенное время следует добавлять концентрированную серную кислоту для поддержания плотности, равной 1,63. С целью предупреждения разбавления ванны необходимо изделия в ванну погружать после их предварительной сушки.

В случае латунных изделий контроль процесса не представляет труда, так как в момент полного удаления никеля плотность тока резко падает.

Черные никелевые покрытия

Черные никелевые покрытия применяются с декоративной и специальной целью. Их защитные свойства очень низки, поэтому их наносят на подслои из цинка, кадмия или обычного никеля. Стальные изделия предварительно оцинковывают, а латунь и медь — никелируют.

Черное никелевое покрытие твердо и хрупко особенно при большой толщине. В практике удовлетворяются обычно толщиной в 2 мкм. Ванна для нанесения таких покрытий содержит значительное количество цинка и роданида. В покрытии содержится ~50 % никеля, а остальное составляют цинк, сера, азот и углерод.

Ниже приведены типичные составы ванн черного никелирования, г/л:

Ванна	1	2	3
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	75	—	144
$\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	45	—	—
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	38	—	—
$\text{NaSCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	15	15	—
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	—	75	—
NH_4Cl	—	30	—
ZnCl_2	—	30	—
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	—	—	30
H_3BO_3	—	—	23

Ванна 1 работает при комнатной или слегка повышенной температуре, $I=0,1 \div 0,5$ А/дм², рН=5,6÷5,9. Ванна 2 хлоридная и следовательно агрессивная более сульфатной. Она работает при комнатной температуре, рН=5,0 и $I=0,2$ А/дм². Ванна 3 содержит молибдаты и, следовательно, дороже первой и второй ванн. Ее преимуществом является большая кроющая способность и стабильность, так как она содержит борную кислоту. Недостатком является более высокая рабочая температура, как правило, выше 50 °С. Плотность тока составляет 0,2—0,5 А/дм², рН=4,3÷4,7.

Ванны черного никелирования готовят, растворяя все составляющие в теплой воде и фильтруя через фильтровальную бумагу. Если возникают трудности растворения борной кислоты в ванне 3, то ее растворяют отдельно в воде, нагретой до 70 °С.

Стабильность ванн заключается в основном в контроле и регулировании рН посредством H_2SO_4 или NaOH . Получение глубоко черного цвета зависит в основном от правильного выбора плотности тока. Никелированные изделия смазывают горячим маслом.

Химическое никелирование

Этот процесс был в свое время одним из главных в технической специальной литературе, и казалось, что он создает сильную конкуренцию для традиционного элект-

ролитического никелирования. В настоящее время его оценивают более спокойно и применяют, когда для этого есть техническое и материальное обеспечение.

Основным преимуществом никелевых покрытий, нанесенных химическим путем, является однородная толщина независимо от формы изделия. Это характерно для всех процессов осаждения металла без применения тока.

Особенностью химического никелирования является непрерывное осаждение слоя, что создает возможность образования покрытий любой толщины.

Ванны для химического никелирования состоят из соли никеля, гипофосфита натрия и добавок. Основой являются соли никеля и гипофосфит натрия.

Существуют две разновидности ванн для химического никелирования — кислая и щелочная. В качестве солей никеля, в основном, применяют сульфат или хлорид никеля относительно небольшой (~ 5 г/л) концентрации. Содержание гипофосфита достигает 10—30 г/л. Добавки вводятся в виде комплексообразующих соединений, ускоряющих осаждение никеля, и стабилизаторов, препятствующих разложению электролита.

В качестве комплексообразующих соединений в специальной литературе упоминаются гликолевая, молочная, лимонная и аминокислоты. Ускоряющими являются янтарная, малоновая, пропионовая, масляная, валериановая и другие кислоты. Для стабилизации служат в основном соединения свинца, тиосульфат, тиомочевина и т. д.

Ниже приведены примеры двух ванн для химического никелирования, г/л:

Ванна	1	2
Сульфат никеля ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	20—30	—
Ацетат натрия ($\text{CH}_3 \cdot \text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	10—15	—
Молочная кислота ($\text{CH}_3\text{CHONCOOH}$)	25—30	—
Тиомочевина (H_2NCSNH_2)	0,0005—0,001	—
Гипофосфит натрия ($\text{Na}_2\text{HPO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	15—20	15—25
Хлорид аммония (NH_4Cl)	—	30—40
Цитрат натрия ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$)		30—50
Аммиак (NH_4OH)		70—100
Хлорид никеля ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)		20—30

Ванна 1 кислая, лучше всего работает при $\text{pH} = 4,3 \div 4,8$. Рабочая температура ванны 85—90°C должна поддерживаться во время всего процесса никелирования. Для регулирования pH служит разбавленный (например, 5- %-ный) раствор едкого натра.

Готовят ванну 1 следующим образом: в дистиллированной воде, нагретой до температуры 60°C , сначала растворяют ацетат натрия, затем сульфат никеля и добавляют молочную кислоту, предварительно нейтрализованную едким натром до $\text{pH}=3,5\div 4,0$. Нагрев ванну до 85°C , добавляют гипофосфит натрия. После этого можно приступить к никелированию.

Концентрация тиомочевины очень мала и в условиях мастерской нет возможности взвешивания с точностью до долей грамма. Так как избыток тиомочевины может привести к полной задержке процесса никелирования, лучше полностью отказаться от этого стабилизатора и воспользоваться ванной без тиомочевины.

Ванна 2 щелочная. В дистиллированной воде, нагретой до 60°C , растворяют цитрат натрия, хлориды аммония и никеля, добавляют порциями при постоянном перемешивании раствор аммиака с целью достижения $\text{pH}=\text{=}8\div 9$. При этом происходит заметное изменение цвета раствора с зеленоватого на голубой. После подогрева до 80°C добавляют гипофосфит и, — ванна готова к эксплуатации.

Приведенная информация очень общая и мало отражает практическую сторону никелирования.

При $t < 80^{\circ}\text{C}$ эффективность ванны очень низка. При 90°C получают в течение 1 ч слой никеля толщиной 10—20 мкм. При дальнейшем повышении температуры, например, до 95°C получают более толстые слои, но стабильность ванны снижается. В определенный момент может наступить внезапное разложение ванны, что сопровождается появлением черного порошка на дне и стенках ванны. Такая ванна непригодна для дальнейшего использования.

Серьезной проблемой является выбор соответствующих рабочих емкостей. В промышленных условиях применяют сложные установки из коррозионностойкой стали, тогда как для никелирования в малом объеме в основном служат стеклянные, фарфоровые или эмалированные емкости.

Наилучшим способом нагрева малых и средних емкостей является водяная рубашка. Опустим 5-л стеклянный сосуд в эмалированный 10-л бак с водой, мы можем получить водяную рубашку, пригодную для газо- или электронагрева ее до температуры кипения. В стеклян-

ном сосуде можно достичь температуры 83—85 °С, достаточной для проведения процесса.

Высокая температура и сильное газовыделение на поверхности изделий фиксируется обслуживающим персоналом по сильному неприятному запаху. Очевидно, что вся установка должна находиться под вытяжкой.

Как видно, вся процедура не проста, вследствие чего применение химического никелирования ограничено теми случаями, когда неприменимы электролитические методы. Например, металлические сильфоны в виде цилиндрической гармошки, применяемые для измерения давления при пневморегулировке, невозможно никелировать электролитически из-за сложной геометрической формы. Химическое никелирование является прекрасным решением этой проблемы.

Стальные изделия можно никелировать химически без затруднений. На меди и латуни осаждение никеля начинается после кратковременного контакта с менее благородным металлом, например, железом или алюминием. Для никелирования алюминиевых сплавов обычно применяют щелочные ванны (например ванну 2).

На стенках и дне сосуда, применяемого для химического никелирования, могут оседать мелкие частички никеля, в особенности, если поверхность сосуда не очень гладка, имеет царапины. Перед дальнейшим использованием такого сосуда необходимо устранить осевшие частички никеля, растворяя их в азотной кислоте.

Свойства покрытий

Никелевое покрытие, полученное химическим путем, содержит кроме никеля в значительных количествах фосфор в зависимости от состава ванны и условий осаждения.

Установлено, что в кислых растворах получают более богатые фосфором покрытия, чем в щелочных растворах. Фосфор оказывает заметное влияние на магнитные свойства и, следовательно определение толщины слоя никеля магнитными методами сопряжено с заметными ошибками.

Твердость свежесаженного покрытия ~ 5 кН/мм². Нагрев до 400 °С в течение 1 ч повышает твердость до 8—10 кН/мм², что незначительно уступает твердости хромо-вых покрытий. При 400 °С химические покрытия приобретают цвет от желтого до гранатового. Во избежание

этого покрытые детали следует нагревать в защитных средах.

Нагрев до 400°C может отрицательно влиять на механические свойства подложки, поэтому некоторые применяют более низкие температуры, значительно увеличивая время обработки, например, 290°C в течение 10 ч. Кроме того, не установлено, что максимальная твердость очень полезна, так как например, в химических покрытиях твердостью выше 9 кН/мм^2 наблюдались трещины. Рекомендуются термическая обработка в температурной области $250\text{—}290^{\circ}\text{C}$, что должно обеспечить твердость $\sim 8\text{ кН/мм}^2$.

Довольно своеобразные результаты были получены при исследовании механической износостойкости. Лучшие результаты были получены на покрытиях, термически обработанных при 650°C в течение 2 ч и, следовательно, имеющих твердость около 6 кН/мм^2 .

В отношении коррозионной стойкости химического никеля имеются многочисленные высказывания, отдающие предпочтение химическим покрытиям перед электролитическими. Некоторые конструкции, подкрепленные этими высказываниями, согласились на антикоррозионную защиту стальных изделий химическим никелем толщиной $2\text{—}3\text{ мкм}$. Однако такое покрытие не защищает от коррозии грубо обработанную поверхность стали.

Глава 5

ХРОМИРОВАНИЕ

Свойства и применение хромовых покрытий

Преимущества хрома хорошо известны. Этот металл имеет склонность покрываться пассивной, прозрачной и плотной пленкой, увеличивающей коррозионную стойкость и предупреждающей потемнение блестящих декоративных покрытий.

Сам хром не создает хорошей антикоррозионной защиты для стали, отсюда необходимо применение промежуточных слоев, таких как никель или никель — медь.

В зависимости от назначения хромовые покрытия разделяют на декоративные и функциональные. Первые наносят в виде тонких ($<1\text{ мкм}$) слоев на грубом промежуточном подслое, а вторые наносят прямо на стальную или

другую подложку. Толщина функциональных покрытий достигает нескольких миллиметров.

Декоративное хромирование имеет огромное применение в автомобильной промышленности и многих других областях техники, где к изделиям предъявляют высокие требования как с эстетической точки зрения, так и коррозионной стойкости.

Функциональное хромирование применяется для покрытия инструмента, шаблонов, форм для отливки под давлением и других деталей, подвергаемых сильному механическому износу. Широкое применение имеет функциональный хром и при восстановлении изношенных деталей машин.

Ванны хромирования

Основной составляющей ванны для хромирования является хромовый ангидрид. Кроме того, необходим так называемый катализатор, которым в традиционных ваннах является серная кислота.

В соответствии с общим правилом содержание серной кислоты по отношению к содержанию хромового ангидрида должно быть в пределах 0,8—1,2 %. В среднем принимают 1 % и, следовательно, в ванне, содержащей хромовый ангидрид (250 г/л), должно быть серной кислоты 2,5 г/л.

Ванны для хромирования имеют очень малый катодный выход по току, в основном $< 20\%$ и низкую кроющую способность.

Ванна, содержащая хромовый ангидрид (400 г/л), имеет хорошую электропроводность и, следовательно, не требует такого высокого напряжения при хромировании, как ванны с меньшим содержанием хромового ангидрида. Она рекомендуется для декоративного хромирования изделий сложной формы. Недостатком такой (концентрированной) ванны является низкий выход по току, и, следовательно, она непригодна для функционального хромирования.

Кроме классических хромовых ванн с сульфатным катализатором разработан и ряд других, например, с катализатором, состоящим из солей двух кислот — серной и кремнийфтористоводородной ограниченной растворимости, что полезно для оптимальной работы ванны. Применение этих ванн, называемых саморегулирующимися должно бы существенно облегчить проведение хромирования

ввиду того, что отпадает необходимость аналитического исследования химического состава. Однако это не совсем так, к тому же еще выявились и такие недостатки как значительная агрессивность ванны, требующая очень тщательной изоляции стальных изделий, хромирующихся частично с учетом опасности поражения стали в неизолированных местах.

Работа с растворами хромового ангидрида сопряжена с многими трудностями, обусловленными токсичностью этого вещества и трудоемкой технологией очистки сточных вод.

Необходимость применения довольно высоких температур и тока большой плотности требует оборудования ванн для хромирования эффективной вытяжной системой. Даже ванны, не находящиеся под током, но при рабочей температуре, выделяют вредные для человеческого организма пары.

Второй проблемой являются материальные потери. Большое содержание хромового ангидрида влечет за собой значительные потери за счет уноса электролита из ванны с деталями. Ванны улавливания являются неизбежной необходимостью. Нередко применяют две промывки.

Рациональным способом снижения потерь материала является применение ванны с меньшим содержанием хромового ангидрида. Следует экспериментально установить, нельзя ли для данной продукции применять ванну с меньшим содержанием хромового ангидрида, например, 200 г/л.

Нет недостатка в разработках ванн, содержащих хромовый ангидрид (~ 100 г/л) и специально выбранные катализаторы. Эти ванны труднее поддерживать в рабочем состоянии и применять в ремесленных мастерских.

Универсальная ванна, пригодная для технического и декоративного хромирования, содержит: хромовый ангидрид (250 г/л) и серную кислоту (2,5 г/л). Декоративные покрытия наносят при $\sim 50^\circ\text{C}$ и средней плотности тока 25 А/дм², а функциональные покрытия — при 55—60 $^\circ\text{C}$ и плотности тока 45—60 А/дм².

Подготовка ванны хромирования. Раствор электролита готовят в запасной ванне, футерованной изнутри поливинилхлоридом. В ванну вливают половину того количества деминерализованной воды, которое будет необходимо в рабочей ванне. В воду порциями добавляют хромовый

ангидрид и перемешивают до полного его растворения. С этого момента возникает проблема, сколько следует добавить серной кислоты, так как введенный хромовый ангидрид уже содержит кислоту.

На хромовый ангидрид для гальванотехнических целей существует стандарт BN-76/6068-11, в соответствии с которым в хромовом ангидриде серной кислоты должно быть не больше, чем 0,4 %. В нормали PN-70/C-84121 на хромовый ангидрид плавленый технический перечислены четыре сорта хромового ангидрида: S, I, II и III.

Содержание серной кислоты не должно превышать для сорта S 0,1 %, для сорта I — 0,4 %, для сорта II — 0,6 % и для сорта III — 0,8 %.

На каждой упаковке должна находиться надпись с обозначением сорта хромового ангидрида. Если потребитель не знает, каким хромовым ангидридом он располагает, он должен отправить пробу приобретенного товара на анализ. Если это невозможно, то надо приготовить ванну из хромового ангидрида, не добавляя сразу серной кислоты, лишь только сахар (1 г/л).

После нагрева до рабочей температуры проводят пробное хромирование изделий, покрытых блестящим никелем. Если на поверхности появляются радужные налеты, то это означает, что в ванне недостаток серной кислоты. Необходимо добавить на каждые 100 л ванны 25 см³ 20 %-ной серной кислоты. После тщательного перемешивания ванны возобновляют пробное хромирование, а если радужные налеты остаются и дальше, то необходимо до-

ТАБЛИЦА 6

ПЛОТНОСТЬ ВОДНОГО РАСТВОРА ХРОМОВОГО АНГИДРИДА
ПРИ 15 °С

ρ, г/см ³	°Be	CrO ₃ , г/л	ρ, г/см ³	°Be	CrO ₃ , г/л	ρ, г/см ³	°Be	CrO ₃ , г/л
1,03	4,0	43	1,13	16,5	185	1,25	29	360
1,04	5,5	57	1,14	18,0	200	1,26	30	375
1,05	7,0	71	1,15	19,0	215	1,27	31	390
1,06	8,0	85	1,16	20,0	220	1,28	31,5	406
1,07	9,5	100	1,17	21,0	243	1,29	32,5	422
1,08	10,5	114	1,20	24	288	1,30	33,5	438
1,09	12,0	129	1,21	25	301	1,31	34,5	453
1,10	13,0	143	1,22	26	316	1,32	35,0	468
1,11	14,5	157	1,23	27	330	1,33	36,0	484
1,12	15,5	171	1,24	28	345	1,34	39,0	500

бавить в ванну новую порцию кислоты. Эти операции повторяют до тех пор, пока радужный налет перестает появляться и начнет осаждаться нормальное хромовое покрытие.

Встречаются поставки хромового ангидрида, содержащие $>1\%$ серной кислоты. Это проявляется в виде низкой кроющей способности хромовой ванны. Химический анализ покажет истинную концентрацию серной кислоты, избыток которой необходимо уменьшить, добавив ~ 2 г карбоната бария на каждый грамм серной кислоты. Более подробные сведения приведены при рассмотрении поддержания стабильности и регенерации хромовой ванны.

После подготовки ванны определяют ареометром ее плотность, по которой из табл. 6 определяют содержание хромового ангидрида в приготовленной ванне.

Декоративное хромирование

Традиционные ванны для декоративного хромирования в 1 л содержат ~ 400 г CrO_3 и 4 г H_2SO_4 , что связано прежде всего с высокой электропроводностью ванны, позволяющей достигать очень большой плотности тока при относительно невысоком напряжении. При широком применении генераторов с $U \leq 6$ В это имеет большое значение.

Высококонцентрированные ванны характеризуются также хорошей кроющей способностью изделий сложной формы. В них блестящее покрытие образуется уже при $35\text{--}40^\circ\text{C}$ и $15\text{--}20$ А/дм², что немаловажно.

Общая тенденция к экономии материалов и снижению степени загрязнения сточных вод требует применения ванн с меньшим содержанием хромового ангидрида. Во многих мастерских с успехом применяют универсальную ванну, содержащую хромовый ангидрид 250 г/л для функционального и декоративного хромирования. Для нанесения только декоративных покрытий можно использовать ванну, содержащую хромовый ангидрид 300 г/л и серную кислоту (3 г/л), что позволит работать при 40°C ~ 20 А/дм². Уже само снижение температуры равнозначно экономии энергии, что соответствует общегосударственным интересам.

Декоративные хромовые покрытия наносят преимущественно на блестящий никель сразу же после никелирования и тщательной промывки. Следует избегать дли-

тельных перерывов, приводящих к высыханию никелевого покрытия под воздействием воздуха и его пассивации. Пассивированный никель активируют катодной обработкой несколько минут в ванне для электролитического обезжиривания и краткой выдержкой в разбавленной серной кислоте. При хромировании никелевых покрытий, отполированных механическим способом, активация серной кислотой обязательна.

Перед погружением в ванну детали следует подогреть в воде с температурой ванны хромирования, так как на холодной поверхности осаждается матовое покрытие. Некоторые работники без горячей промывки погружают изделие в ванну для хромирования при выключенном токе, ожидая, пока не нагреется поверхность изделий. Такой порядок хромирования допустим лишь при функциональном хромировании, когда предварительное анодное травление предупреждает пассивацию, но при декоративном хромировании передержка изделий без тока может привести к пассивации. При хромировании медных и латунных изделий, отполированных до высокой степени чистоты, предварительный нагрев в воде необходим, так как нагрев в самой ванне хромирования приводит к матовой поверхности.

Плотность тока при декоративном хромировании достигает 15—20 А/дм², а температура 40—50 °С. Самые эффективные параметры выбираются экспериментально. В начале хромирования изделий сложной формы подают ток значительной плотности, чтобы наложить слои хрома в углубленных местах, а через несколько секунд уменьшают постепенно плотность тока до минимального значения. Следует учитывать, что начальный сильный удар током может привести к пригару покрытия в местах, находящихся близко от анодов, а поэтому параметры этого удара следует определить экспериментально.

В соответствии с основами гальванотехники следовало бы выбирать плотность тока в зависимости от величины поверхности одной загрузки. Предпосылка на первый взгляд очень простая, но в случае изделий сложного профиля подсчет поверхности затруднен.

На промышленных предприятиях этим занимаются конструкторские или технологические бюро, но в ремесленных мастерских гальваник должен рассчитывать лишь на собственную сообразительность и зрительную память, четко фиксировать показания вольтметра и амперметра,

помнить требуемые значения и со временем он будет довольно неплохо обходиться без трудоемкого подсчета поверхности. Однако при серийном производстве необходимо вычислить поверхность всей загрузки, учитывая и неизолированные поверхности подвесок.

Важным параметром является длительность декоративного хромирования. Нередко в ремесленных мастерских хромирование проводят за десять или даже менее секунд. В соответствии с PN-83/H-97006 на электролитические никелевые, никельхромовые и медьникельхромовые покрытия минимальная их толщина должна быть 0,3 мкм, а в соответствии с данными в табл. 7 для получения такой толщины требуется, даже при очень большой плотности тока $\geq 1,5$ мин. На промышленных предприятиях с хорошо организованным техническим контролем декоративное хромирование длится 3—4 мин.

ТАБЛИЦА 7

ТОЛЩИНА (S) ДЕКОРАТИВНОГО ХРОМОВОГО ПОКРЫТИЯ, НАНОСИМОГО В ВАННЕ С СУЛЬФАТНЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ ПРИ 40 °С, В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ВРЕМЕНИ ОСАЖДЕНИЯ (τ) И ПЛОТНОСТИ ТОКА

τ , мин	S, мкм при J, А/дм ²			τ , мин	S, мкм при J, А/дм ²		
	10	15	20		10	15	20
1	0,07	0,11	0,20	6	0,44	0,66	1,22
2	0,15	0,22	0,41	7	0,51	0,77	1,42
3	0,22	0,33	0,61	8	0,56	0,88	1,64
4	0,28	0,44	0,82	9	0,63	0,99	1,84
5	0,37	0,56	1,00	10	0,75	1,10	2,0

Примечание. Для $J=10$ А/дм² катодный выход по току 10 %, для 15 и 20 А/дм² — 13,5 %.

Причиной применения такой технологии блестящего хромирования в ремесленных мастерских может быть стремление увеличить пропускную способность ванны при ухудшении качества хромирования или также плохое состояние ванны для хромирования, дающей матовые покрытия уже после нескольких (>10) секунд хромирования.

Функциональное хромирование

Целью функционального хромирования является придание поверхности металлического изделия специальных

физических или химических свойств; например, большой твердости, износостойкости, сопротивления воздействию некоторых химических веществ и т. д.

Хром наносится преимущественно на стальную подложку, обработанную механически и термически. Твердость хромового покрытия полезна при очень мягкой подложке. Если твердость материала подложки невозможно повысить, то хромовое покрытие должно быть настолько толстым, чтобы самостоятельно противодействовать механическим нагрузкам.

Режущий инструмент покрывают тонкими (5—10 мкм) слоями. На самом острие хромовое покрытие сошлифовывается. Толщина хромового покрытия на формах для пластмасс 10—25 мкм. Искользованные калибры покрывают избытком хрома по толщине и затем сошлифовывают до заданного размера. Подобным образом поступают с изношенными деталями машин.

Хромовые покрытия можно без труда наносить на стали и сплавы меди многих марок. Стальные детали твердостью HRC 40 перед хромированием следует термически обрабатывать для снятия внутренних напряжений. Температура 1—2-ч нагрева достигает 180—200 °C. Для обезжиривания стали применяют общеизвестные щелочные ванны. Углеродистые и молибденовые стали обезжиривают на аноде, а хромоникелевые и быстрорежущие стали — химическим способом. Часто применяют старый и апробированный метод обезжиривания в венской извести.

Химическое, а также и электролитическое обезжиривание производится на изделиях еще перед выполнением добавочных операций, таких как изолирование, монтаж вспомогательных анодов, экранов и т. д., так как остатки обезжиривающих растворов ванн, остающиеся в щелях вспомогательных устройств отрицательно влияют на качество хромовых покрытий.

Поверхность, не подлежащая хромированию, покрывается химически стойким лаком, который, однако, при длительном хромировании не пригоден. Эффективным способом является обмотка изделий поливинилхлоридом или свинцовой фольгой. Этот последний способ оправдан в том случае, когда фольга служит в качестве добавочного катода, предупреждающего рост дендритов на границе сталь — фольга.

Если в изделиях, предназначенных для хромирования,

имеются отверстия, не подлежащие хромированию, то их следует заполнить свинцовыми пробками или пробками из пластмассы. Резина непригодна для этого, так как она растворяется в хромовой кислоте.

Низкая кроющая способность ванны хромирования требует применения точно продуманных подвесок и соответственно отформованных анодов. Неравномерная толщина покрытия, рассмотренная более подробно в гл. 1, проявляется особенно заметно в случае функционального хромирования. На ребрах и выступах, не защищенных соответствующими экранами, покрытие нарастает в виде толстого дендритного слоя. Без вспомогательных анодов углубленные места покрываются с трудом.

На рис. 9 приведено неправильное положение матрицы и внутреннего анода при хромировании. Пузырьки га-

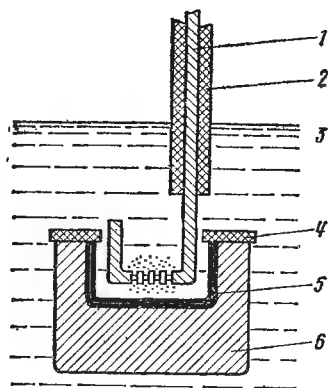
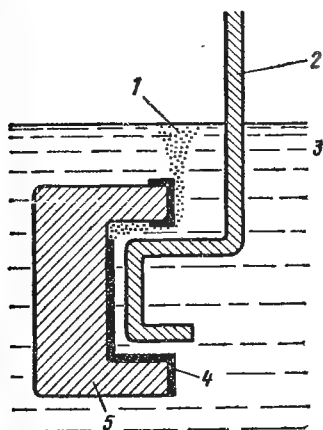


Рис. 9. Неправильное положение матрицы и внутреннего анода при техническом хромировании:

1 — пузырьки газа; 2 — анод; 3 — зеркало; 4 — покрытие; 5 — матрица

Рис. 10. Правильный способ хромирования матрицы:

1 — анод; 2 — изоляция; 3 — зеркало ванны; 4 — изоляция; 5 — покрытие; 6 — матрица

за накапливаются сверху и препятствуют осаждению хрома. Отсутствие экранов приводит к образованию наростов на ребрах. Правильный способ хромирования этой матрицы показан на рис. 10.

Острые ребра всегда склонны к образованию на них больших наростов, вот почему ребра необходимо закруг-

лять, очевидно, с согласия конструкторов. Кроме того, необходим вспомогательный катод со свинцовой или алюминиевой проволокой. Катод не должен быть очень удален от ребра, так как в этом случае проволока покрывается хромом настолько сильно, что препятствует его осаждению на покрываемой поверхности.

На рис. 11 приведен пример правильного и неправильного расположения проволоки вблизи края валка, а на рис. 12 — типичный пример предохранения острых краев с использованием вспомогательных проволочных катодов.

Умение наиболее эффективно выбирать оборудование при тех-

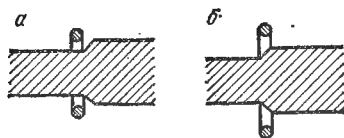


Рис. 11. Защита ребра проволокой, правильно (а) и неправильно (б) размещенной

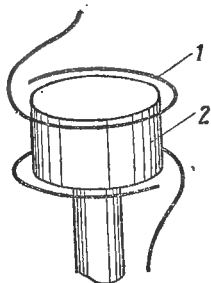


Рис. 12. Защита свинцовой проволокой (1) острых ребер изделия (2)

ническом хромировании достигается за счет долголетней практики, в первую очередь, под наблюдением хорошего специалиста, а затем за счет самостоятельных идей, не всегда приводящих к желаемому результату, но дающих ценные указания на будущее. Важно поддержание ванны в надлежащем состоянии, так как в плохой ванне даже хороший специалист не достигнет хороших результатов.

Стальные изделия для хромирования (укрепленные на подвесках с соответствующими вспомогательными катодами, экранами и добавочными анодами) подвешивают в рабочей ванне и, не включая тока, ожидают, пока они не нагреются до температуры ванны. Затем, переводят переключатель тока в положение, соответствующее соединению изделия с анодом и источником тока, и включают выпрямитель для так называемого анодного травления. При $U=6$ В травление длится ~ 30 с. После травления необходима выдержка в несколько секунд, чтобы пузырьки кислорода, скопившиеся на поверхности изде-

ТОЛЩИНА ФУНКЦИОНАЛЬНОГО ХРОМОВОГО ПОКРЫТИЯ,
НАНОСИМОГО В ВАННЕ С СУЛЬФАТНЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ ПРИ 55 °С,
В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ВРЕМЕНИ ОСАЖДЕНИЯ И ПЛОТНОСТИ ТОКА

t, мин	S, мкм, при J А/дм ²			t, мин	S, мкм, при J, А/дм ²		
	30	45	60		30	45	60
10	3,70	5,50	8,80	60	22,20	33,00	52,80
20	7,40	11,00	17,60	65	24,05	35,75	57,20
30	11,10	16,50	26,40	70	25,90	38,50	61,60
40	14,80	27,00	35,20	80	29,60	44,00	74,80
50	18,50	27,50	44,00	90	33,30	49,50	79,20
55	20,35	30,25	48,40	100	37,00	55,00	88,00

Примечание. Для 30 и 45 А/дм² катодный выход по току 16 %, для 60 А/дм² — 19 %.

лий во время анодного цикла, оторвались, а затем можно включить катодный ток. В течение первых пяти минут подается так называемый ударный ток при напряжении 8 В, после чего напряжение постепенно снижают до получения силы тока, соответствующей данной поверхности.

Чугунные изделия очищают вручную (лучше всего смесью извести с пумексом) и без травления помещают в хромовую ванну. Вначале плотность тока поддерживают большой (80—100 А/дм²), а после нескольких минут ее постепенно уменьшают до 40—60 А/дм².

Медные и латунные изделия нельзя выдерживать в хромовой ванне без тока, так как они подвергаются травлению, следовательно, их следует предварительно подогреть в горячей воде и загружать в ванну под током.

Несмотря на небольшой выход по току, скорость осаждения функционального хрома довольно велика вследствие большой плотности тока. Из табл. 8 следует, что за 1 ч можно осадить слой 20—50 мкм. Отметим, что при восстановлении изношенных деталей машин требуется непрерывное хромирование в течение нескольких десятков часов. Большое значение имеет автоматическое регулирование параметров осаждения покрытия.

Эксплуатация ванн хромирования

Она на первый взгляд очень проста, однако доставляет порой много забот. Значительным облегчением была бы возможность аналитического исследования состава ванны,

однако не каждая мастерская имеет соответствующую лабораторию.

Содержание основного компонента в ванне — хромового ангидрида постепенно уменьшается по следующим причинам: из-за нерастворимости анодов хром вырабатывается из ванны; электролит уносится из ванны изделиями, поступающими на промывку; значительные количества электролита уносятся вентиляционным устройством. Суммарные потери очень велики, и необходимо через определенное время пополнять ванну хромовым ангидридом.

Как уже указывалось при описании подготовки ванны, необходимо через определенное время замерять и фиксировать плотность электролита. Исходя из данных табл. 6, можно с достаточной точностью для условий мастерской определить концентрацию хромового ангидрида. Прямое же измерение концентрации хромового ангидрида в рабочей ванне не просто из-за ее температуры. Более целесообразно отобрать пробы из ранее приготовленного электролита, находящегося в рабочей ванне, в измерительный цилиндр, и лишь после полного остывания измерить его плотность.

Если окажется, что необходима добавка хромового ангидрида, то возникают такие же затруднения, как и при составлении ванны, а именно неопределенность в отношении загрязнения хромового ангидрида серной кислотой. Простой, но не дешевый способ заключается в осаждении серной кислоты карбонатом бария и добавлении очищенного таким образом хромового ангидрида в ванну без опасения превышения концентрации серной кислоты. Если это невозможно, то необходимо периодически восполнять недостаток хромового ангидрида, наблюдая одновременно при работе ванны, нет ли избытка серной кислоты.

Концентрация серной кислоты влияет на работу ванны для хромирования. Химический анализ является наилучшим показателем правильного или неправильного соотношения между серной кислотой и хромовым ангидридом. (Опытный работник гальванической мастерской, однако, может больше рассказать, исходя из собственных наблюдений):

Бронзовые и радужные налеты на поверхности хромированных изделий свидетельствуют о малой концентрации серной кислоты и, следовательно, добавлять ее не-

обходимо малыми порциями вплоть до исчезновения налета, одновременно доливая концентрированную серную кислоту: 10 см³ на 100 л ванны. Перед доливкой кислоту следует, соблюдая осторожность разбавить дистиллированной водой в отношении 1 : 5. После каждой добавки кислоты ванну перемешивают и проводят пробное хромирование.

При функциональном хромировании на поверхности покрытий могут возникнуть мелкие углубления или наросты в виде песчинок. Серную кислоту следует добавлять как рекомендовано выше.

Избыток серной кислоты ухудшает кроющую способность ванны, приводит к снижению катодного выхода по току и к появлению матовых пятен на поверхности деталей. Визуально избыток кислоты проявляется по дискретному проявлению пены, вследствие сильного газовыделения на поверхности изделия.

Избыток серной кислоты нейтрализуют карбонатом бария. На каждый грамм серной кислоты требуется ~ 2 г карбонатов. Его добавляют порциями в виде водяной кашицы к горячей ванне при постоянном перемешивании и включенной вентиляции. Следует помнить, что карбонат бария реагирует медленно и часть его остается в ванне, приводя к дальнейшей нейтрализации серной кислоты в виде сульфата бария. На практике следовало бы вводить карбонат бария малыми порциями и наблюдать при этом, как улучшается работа ванны.

Могут однако быть определенные затруднения с приобретением карбоната бария, необходимого для устранения избытка кислоты. В таких случаях можно поступить следующим образом. Из рабочей ванны отливают определенное количество раствора и взамен доливают дистиллированную воду с растворенным в ней хромовым ангидридом в количестве, необходимом для поддержания нормальной концентрации рабочей ванны. Можно предположить, что хромовый ангидрид настолько сильно загрязнен серной кислотой, что вместо улучшения ситуации может наступить ее ухудшение. Единственным советом является применение хромового ангидрида с известным химическим составом.

Отлитый из рабочей ванны раствор можно использовать для побочных целей, например, для травления сплавов меди после доливки в нее серной кислоты (~ 10 см³/л).

Для правильной работы ванны следует соблюсти со-

ответствующее соотношение между поверхностью анода и поверхностью загружаемых изделий. Поверхность анодов должна быть в полтора раза больше. Если обстоятельства заставляют применять меньшие аноды, например, при хромировании внутренних поверхностей труб, то со временем в ванне накапливается избыточное количество трехвалентного хрома, что значительно ухудшает качество покрытий: они становятся матовыми, шероховатыми и хрупкими при одновременном ухудшении кроющей способности ванны.

Малое количество трехвалентного хрома (5 г/л) полезно влияет на работу ванны, кроме того при составлении новой ванны добавляют сахар, который приводит к восстановлению шестивалентного хрома до трехвалентного. Сахар растворяется в воде и в таком виде доливается в ванну малыми порциями при постоянном перемешивании, так как ванна разогревается. Иногда вместо сахара применяют денатурат, но эта замена не полезна для работы хромовой ванны.

Снижение концентрации трехвалентного хрома — довольно трудоемкая операция. На анодных штангах оставляют полный комплект анодов, а на катодную вешают несколько стальных прутков. Плотность катодного тока должна достигать ~ 60 А/дм², анодного — < 10 А/дм², а температура ванны — $\sim 60^\circ\text{C}$. Переработка ванны длится от нескольких до десятков часов. С целью исключения этой длительной операции следует заботиться о стабилизации оптимальных условий хромирования ежедневно, т. е. поддерживать отношение поверхности анодов к поверхности загрузки $\sim 2 : 1$.

О загрязнении хромовой ванны избыточным трехвалентным хромом можно судить по цвету ванны. Очень темная окраска раствора, отобранного в стеклянный сосуд, свидетельствует о превышении концентрации вредного вещества и о необходимости регенерации ванны.

Вопрос о загрязнении ванны для хромирования примесными металлами выглядит иначе, чем в случае других ванн. Ванна для хромирования выдерживает без больших осложнений загрязнения железом, медью и цинком даже при нескольких (10—20) граммах на литр. Это не означает, что можно безнаказанно и постоянно допускать рост концентрации примесных металлов тем более, что для устранения этих загрязнений не существует простых способов.

Ванна загрязняется хлоридами, когда для нее используют водопроводную воду из городской сети или такой водой доливают испарившуюся часть ванны. Немалый вклад вносит и промывная вода, поступающая с изделий, погружаемых для хромирования.

Хлориды сужают область блеска и могут способствовать травлению металла подложки. Они служат также причиной чрезмерной коррозии анодов или свинцовой обкладки ванны. Хлориды можно удалять, добавляя в ванну оксид серебра, что не окупается, так как значительно дешевле было бы разбавить ванны дистиллированной или деминерализованной водой.

Окончательная обработка хромированных изделий

После выгрузки из ванны для улавливания большие и тяжелые изделия остаются еще теплыми и поэтому их промывают в теплой воде, так как очень холодная вода могла бы привести к возникновению трещин в хромовом слое.

После демонтажа подвесок изделие обычно уже охлаждено и его можно ополаскивать в проточной холодной воде. Пятна засохшего раствора ванны смывают 5%-ным карбонатом натрия.

При функциональном хромировании выделяется значительное количество водорода, проникающего в покрытие и даже в подложку. Это вызывает так называемую водородную хрупкость.

С целью устранения водорода применяют 2÷4-ч выдержку при 180—200 °С в печи или ванне с веретенным маслом. Не следует помещать хромированные изделия в уже нагретую до 200 °С печь, а начинать нагрев нужно со значительно более низкой температуры, например, с 60 °С, постепенно повышая температуру до заданной и только с этого момента надо отсчитывать время выдержки.

Термическая обработка — очень важная операция, оказывающая большое влияние на шлифование хромового слоя. При восстановлении деталей машин их обычно хромируют с избытком и, следовательно, возникает необходимость шлифования с целью получения заданных размеров.

Шлифование хромового слоя должен выполнять специалист по механической обработке хрома, так как неправильное выполнение этой операции может привести

к шелушению покрытия, в результате чего необходимо полное удаление хрома и повторение всего процесса заново, а повторное хромирование более сложно.

Аноды для хромирования

Для хромирования применяют нерастворимые аноды из сплава свинца с оловом или сурьмой. Чистый свинец менее пригоден, так как он более склонен к покрытию толстой и плохо проводящей пленкой хромата свинца. В гальванических мастерских, занятых хромированием, применяют преимущественно сплав PbSb_7 , содержащий 7 % Sb.

Форма анода влияет на его работу в ванне. Лучшими являются круглые или овальные аноды, которые однако необходимо отливать самостоятельно. При необходимости применяют плоские аноды шириной ~ 50 мм и толщиной 10—15 мм. Тонкие и широкие аноды с технической точки зрения невыгодны, так как на их задней поверхности трудно получить анодный ток, необходимый для поддержания анода в активном состоянии.

Закрепление анода на штанге имеет существенное значение. Часто применяемый способ, заключающийся в загибке анода и навешивании на штангу не обеспечивает хорошего прохождения тока. К аноду следует прочно припаять крюк из медной полосы шириной ~ 30 мм и толщиной 6—8 мм с резьбой под винт для прижима его к плоской токовой штанге. Полезно покрыть соединение химически стойким лаком.

Новые аноды следует формировать следующим образом. На катодную штангу навешивают стальные полосы, включают ток, добавляют напряжение до 5 В, а на анодных штангах размещают аноды один за другим, повышая постепенно напряжение до 8 В. В этих условиях проводят электролиз в течение часа, что достаточно для образования слоя диоксида свинца черно-бронзового цвета, характерного для анодов, работающих нормально.

Если на анодах образуется желтый налет, то его следует устранить, сначала смягчая в 25 %-ном растворе поваренной соли в течение ночи, затем, устраняя шламы стальными щетками. При сухой очистке анодов образуется очень вредная для человеческого организма пыль. Очищенные аноды, как и новые, обрабатывают током под большим напряжением.

В случае длительного перерыва в работе, например,

по случаю отдыха, аноды следует вынуть из ванны, промыть и протереть волосяной щеткой, высушить и оставить на воздухе. Во время более коротких перерывов в работе, например, в течение ночи, изъятие анодов обременительно, поэтому их оставляют в ванне, а перед началом хромирования активируют, т. е. работают ~ 30 мин при напряжении 8 В после навешивания на катодной штанге стальных листов или прутков.

Вспомогательные аноды изготавливают из легкоизгибаемого тонкого свинцового листа или свинцовой проволоки. Иногда вспомогательные аноды изготавливают из стали или никеля, но они служат один раз, так как сильно травятся во время электролиза.

Снятие хромовых покрытий

Широко применяемый способ снятия хрома заключается в химическом его растворении 50 %-ной HCl при 30—35 °C.

Тонкие декоративные покрытия, осажденные на блестящем никеле, растворяются очень быстро, о чем свидетельствует прекращение выделения газовых пузырьков. После промывки никелированные изделия можно хромировать заново.

Более толстые покрытия функционального хрома удаляют в соляной кислоте под контролем, так как чрезмерно длительная выдержка в кислоте может привести к глубокому травлению стальной подложки.

Электролитический метод анодного удаления хрома состоит в обработке в ванне, содержащей NaOH (100—150 г/л), при 20—30 °C, 4—6 В и катодах из стали.

Если ванна для анодного удаления хрома загрязнена хлоридами, что часто наблюдается при использовании водопроводной городской воды, то нарушается гладкость стальной подложки, особенно при удалении толстых функциональных покрытий.

Для удаления декоративного хрома на никелевом подслое анодная обработка непригодна, так как приводит к пассивированию никеля. В некоторых мастерских хромовые покрытия удаляют в промышленной ванне для хромирования, навешивая хромированные изделия на анодную штангу. Эта технология нежелательна, так как хром растворяется в виде трехвалентного металла и после определенного времени ухудшает работу хромовой ванны.

Существуют три стандарта ПНР в зависимости от характера подложки:

PN-83/H-97006: «Электролитические никелевые, никельхромовые и медьникельхромовые покрытия стали»; PN-83/H-97009: «Электролитические никелевые и никельхромовые покрытия меди и ее сплавов»; PN-83/H-97017: «Электролитические медьникелевые и медьникельхромовые покрытия цинковых сплавов». В этих стандартах приведены подробные данные по минимальным толщинам покрытий в зависимости от условий эксплуатации, вида адгезии, коррозионной стойкости и т. д.

Основой для определения степени коррозионной агрессивности и условий эксплуатации служит стандарт PN-71/H-64657. Для полного понимания этих стандартов необходимы еще вспомогательные, указанные в стандартах на изделие. В них рассмотрены двойные и тройные никелевые покрытия, обычные хромовые покрытия с микротрещинами и микропористостью.

Двух- и трехслойные никелевые покрытия были разработаны в результате интенсивных исследований возможности повышения коррозионной стойкости многослойных никельхромовых покрытий. В результате разного содержания серы в отдельных никелевых слоях можно получить комбинацию со значительно более эффективной коррозионной стойкостью, чем у блестящего никеля. Трехслойные никелевые покрытия не получили распространения, зато двухслойные широко применяются в западно-европейской автомобильной промышленности.

Прогресс в области декоративного покрытия

Технологию нанесения многослойных покрытий на стали меняли как раз, в основном, в автомобильной промышленности, где к декоративной и защитной функциям покрытий некоторых деталей предъявляются очень высокие требования.

В течение долгих лет считалось, что коррозионная стойкость многослойных покрытий зависит, в основном, от толщины и качества никелевых и медных слоев, а тонкий хромовый слой должен предупреждать потемнение и механическое истирание. Однако оказалось, что хромовое покрытие существенно влияет на защитные свойства многослойных покрытий.

Никель образует с хромом гальваническую коррозионную пару, в которой хром является катодом, а никель — анодом. В декоративных хромовых покрытиях, получаемых традиционным методом, имеются трещины, достигающие никелевой подложки. В результате этого образуется система с большой поверхностью катода и малой поверхностью анода. Коррозия действует самым активным образом в местах больших поверхностных дефектов, приводя к местному разрушению никеля вплоть до поверхности медного подслоя и далее до стальной подложки.

Из теоретического анализа вытекает, что наиболее эффективно было бы покрывать никель плотным, без трещин слоем хрома, как это описано в специальной литературе. Однако оказалось, что такие покрытия разрушаются во время эксплуатации под влиянием механических напряжений и резких изменений температуры.

Микропористые хромовые покрытия

Противоположностью плотным без трещин покрытиям являются микропористые покрытия (с микронесплошностями). В ПНР применяют методы, нанесения микропористых покрытий: на слой блестящего никеля, осажденный по известной технологии, наносят тонкий слой в специальной ванне, содержащей мелкие нерастворимые частицы, которые под влиянием сильного перемешивания находятся во взвешенном состоянии. Определенное количество этих частиц внедряется в никелевое покрытие.

На таким образом приготовленную поверхность наносят тонкий слой хрома, в котором возникают поры в тех местах, где в никелевом покрытии имеются неэлектропроводные твердые частицы. В результате получают хромовое покрытие с микропористой структурой. На поверхности в 1 см^2 может быть ~ 2500 микропор. Для такого хромирования пригодны, обычные ванны с сульфатным катализатором.

Никелевая ванна с включениями твердых частиц в промышленности носит название «Nickel-Seal». Более подробную информацию об этом можно получить в Институте точной механики, где разработана ванна KG—76 тр, позволяющая получать микропористые хромовые покрытия.

ЦИНКОВАНИЕ И КАДМИРОВАНИЕ
ЦИНКОВАНИЕ:

Свойства и применение цинковых покрытий

Цинковые покрытия на стали — типичный пример электрохимической защиты. В гальванических коррозионных элементах, образующихся в порах покрытия, цинк растворяется как анод, а сталь (как катод) не подвергается разрушению до тех пор, пока на ней есть слой цинка.

В течение долгих лет цинковые покрытия наносили только с целью защиты от коррозии. В современных ваннах можно наносить покрытия с высокими декоративными свойствами: благодаря этому заинтересованность в электролитическом цинке повысилась настолько, что в недалеком будущем цинкованием займутся многочисленные мастерские, в которых этот процесс считался второстепенным.

Серьезным препятствием, затрудняющим применение цинковых ванн, является необходимость использования цианидных соединений в соответствии с рекомендациями соответствующих служб. Большинство гальванических мастерских не в состоянии выполнить эти требования, и поэтому они или полностью отказались от этого процесса или ограничились кислыми ваннами старого типа, непригодными для обработки изделий сложной формы.

В настоящее время ситуация стала значительно более благоприятной, так как применяемые бесцианидные ванны соответствуют требованиям даже весьма требовательных практиков.

Цианидные ванны

Несмотря на сильную токсичность цианидные ванны и в дальнейшем будут широко применяться благодаря очень хорошей кроющей способности, долговечности и легкости в обслуживании.

В состав цианидных ванн входят три основных составляющих: цинк преимущественно в виде оксида, едкий натр и цианид натрия. Ниже приведены высокоцианидные ванны, применяемые на практике:

Ванна	1	2
Содержание, г/л:		
ZnO	42	36

в том числе Zn	,	,	,	,	34	29
NaCN	.	.	.	.	92	92
NaOH	,	.	.	.	38	40
Na ₂ S	.	,	.	.	1—2	1—2

Ванна 1 характеризуется довольно хорошей кроющей способностью и производительностью и широко применяется. Большинство промышленных ванн имеет подобный состав. Они рекомендуются для обработки на подвесочных и вращающихся установках.

Ванна 2 отличается меньшей производительностью, но хорошей кроющей способностью. Она рекомендуется для цинкования изделий сложной формы. По сравнению с ванной 1 концентрация цинка в ванне 2 меньше.

После составления ванны содержание едкого натра будет значительно больше, чем приведено в рецептуре, так как при составлении ванны оксид цинка вступает в химическую реакцию с образованием NaOH. Это относится к ваннам 1 и 2.

В соответствии с общими принципами на работу высокоцианидных ванн определяюще влияет отношение содержания цианида к содержанию цинка или так называемый цианидный модуль. Чем больше значение цианидного модуля, тем меньше катодный выход по току, но одновременно становится лучшей кроющая способность.

В ванне 1 цианидный модуль $92 : 34 = 2,7$, а в ванне 2 он больше: $92 : 29 = 3,2$. Катодный выход по току зависит не только от цианидного модуля, но и от плотности тока. Это существенно влияет на улучшение кроющей способности. На ребрах и выступающих частях изделия обычно плотность тока во много раз больше, чем в углублениях, что должно было бы приводить к очень большому разбросу толщин покрытия на одном и том же изделии. Однако катодный выход по току уменьшается вместе с повышением плотности тока, и разнотолщинность будет не такой большой, как, например, в ванне для никелирования.

Кроме цианидного введен еще гидроксидный модуль—отношение концентрации едкого натра к концентрации цинка. Для большинства промышленных ванн он находится в пределах 2,3—2,6.

Едкий натр положительно влияет на вид покрытий, а также повышает в некоторой степени катодный и анодный выходы по току.

Катодный выход по току высокоцианидных ванн мож-

но увеличить, повышая температуру до 35°C ($t > 35^{\circ}\text{C}$ отрицательно влияет на структуру покрытий).

Под влиянием CO_2 , содержащегося в воздухе, а также в результате протекающей реакции в ванне накапливается карбонат натрия и при концентрации > 60 г/л ухудшает электропроводность ванны и отрицательно влияет на качество покрытия. Для удаления избытка карбоната его вымораживают при температуре на несколько градусов ниже 0°C , что легче всего зимой.

К цианидной ванне с целью удаления примесных металлов обычно добавляют сульфид натрия (1—2 г/л).

Приготовление высокоцианидных ванн. В запасной ванне готовят концентрированный раствор едкого натра и цианида. Оксид цинка в виде водной кашицы добавляют порциями в ванну при постоянном перемешивании. После полного растворения всех составляющих добавляют сульфид натрия, растворенный в воде (~ 1 г/л), перемешивают в течение 1 ч и оставляют на сутки.

Раствор ванны декантируют до рабочего состояния и дополняют водой до заданного объема. Готовая ванна подвергается 8-ч проработке при $I = 0,2 \div 0,3$ А/дм² с катодами из гофрированного стального листа.

Для составления ванны следует применять химикаты в соответствии со стандартом PN-72/C-81015 на оксид цинка — цинковые белила. Кроме того, существует отраслевая нормаль BN-70/6191-58 на оксид цинка как реактив. Желательно применение оксида цинка по отраслевой нормали. Цианиды натрия для гальванотехнических целей нормировали в BN-75/6068-06.

Так как технический едкий натр, в основном, загрязнен до такой степени, что это угрожает хорошей работе ванны, то следует применять NaOH лишь 1-го сорта в соответствии со стандартом PN/C-84002. К ванне, содержащей специальные органические добавки, химикаты заказывают в соответствии с рекомендациями авторов разработки.

В высокоцианидной ванне из соответственно чистых препаратов с анодами марки «НО» при квалифицированном обслуживании получают полублестящее покрытие без применения добавок, улучшающих блеск.

В табл. 9 приведена толщина цинковых покрытий в зависимости от времени осаждения и плотности тока.

Эксплуатация высокоцианидных ванн заключается в дополнении недостающих компонентов в ванне и уда-

ТОЛЩИНА ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ВРЕМЕНИ
ОСАЖДЕНИЯ И ПЛОТНОСТИ ТОКА (ВЫХОД ПО ТОКУ 70 %)

τ , мин	S , мкм, при J , А/дм ²				
	1	2	3	4	5
1,0	0,20	0,40	0,60	0,80	1,0
2,0	0,40	0,80	1,20	1,60	2,0
3,0	0,60	1,20	1,80	2,40	3,0
5,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
7,0	1,40	2,80	4,20	5,60	7,0
10,0	2,00	4,00	6,00	8,00	10,0
15,0	3,00	6,00	9,00	12,00	15,0
20,0	4,00	8,00	12,00	16,00	20,0
25,0	5,00	10,00	15,00	20,00	25,0
30,0	6,00	12,00	18,00	24,00	30,0
35,0	7,00	14,00	21,00	28,00	35,0
40,0	8,00	16,00	24,00	32,00	40,0
50,0	10,00	20,00	30,00	40,00	50,0
60,0	12,00	24,00	36,00	48,00	60,0
80,0	16,00	32,00	48,00	64,00	80,0

лении из нее загрязнений, что не создает затруднений при правильном проведении химического анализа ванны.

Если возникает надобность в одновременном повышении концентрации цинка и едкого натра, то добавляют оксид цинка. Цианид цинка более полезен, когда необходимо одновременное увеличение концентраций цинка и цианида натрия.

Часто наблюдается избыточное накопление цинка в ванне. Самым простым способом уменьшения концентрации цинка является разбавление ванны и дополнение остальных составляющих до нормы. Можно также часть цинковых анодов заменить стальными. Это казалось бы просто, но на практике возникают различные побочные явления, затрудняющие эксплуатацию ванны. Прежде всего аноды должны быть изготовлены из армко-железа, которое трудно приобрести, а кроме того при стальных анодах требуется более высокое напряжение, чем при цинковых.

Черный налет на анодах свидетельствует об очень низкой концентрации цианида в ванне. Следовательно, цианид необходимо добавлять порциями, пока не исчезнет налет.

Сильное газовыделение на поверхности изделий, под-

вешенных в ванне, является доказательством избыточной концентрации цианида. Следовательно, необходимо добавить такое количество оксида цинка, чтобы выделение газа стало умеренным.

Так как цинковые ванны очень чувствительны к загрязнению примесными металлами, то необходимо ежедневно вводить в ванну сульфид натрия. При постоянной токовой нагрузке следует в конце рабочего дня добавлять в ванну сульфид, разбавленный большим количеством воды до $\sim 0,3$ г/л. Сам сульфид не удаляет все металлы, хорошим дополнением является электролитическая обработка при $0,2$ А/дм² с гофрированными стальными листами.

Органические загрязнения приводят к появлению темных пленок, однако это явление наблюдается редко. Органические вещества удаляют пергидролем (~ 1 см³/л), который следует разбавить водой в пропорции 1 : 10.

Появление пузырей на цинковом покрытии может быть вызвано чрезмерно высокой плотностью при цинковании, а еще чаще, недостаточно качественным обезжириванием и травлением. Следует попробовать другой способ подготовки поверхности.

Ощутимым недостатком высокоцианидного цинкования является водородная хрупкость, значительно снижающая усталостную прочность некоторых марок стали. Эта хрупкость может быть причиной разрушения пружин, упругих прокладок и т. д.

С целью снижения опасности возникновения хрупкости необходимо предпринимать меры еще до начала цинкования. Следует избегать катодного электролитического обезжиривания и длительного травления в соляной или серной кислоте. Для цинкования выбирают ванны с возможно максимальным катодным выходом по току, и, следовательно, небольшим цианидным модулем, $\sim 2,0$. После цинкования необходимо проводить обезводороживание при условии, точно регламентированных стандартом PN-82/H-97005.

Ванны с пониженным содержанием цианидов. Из-за сильной критики высокоанидных ванн нет недостатка в попытках цинкования в менее концентрированных ваннах, причем оказалось, что довольно хорошие результаты можно получить в ванне, содержащей цинк (15—22 г/л), цианид натрия (30—45 г/л) и едкий натр (75—90 г/л). Если для составления ванны использовать оксид

цинка, то его необходимо взять в количестве 20—28 г/л, а едкого натра меньше, чем в приведенной рецептуре, например ~60 г/л. Ванны этого типа использовались в ПНР несколько десятков лет, когда были затруднения с закупками цианидов. Подобно, как и в высокоцианидных ваннах, добавка сульфида натрия (0,5—1 г/л) улучшает работу ванны.

Дальнейшее уменьшение концентрации цинка и цианидов приводит к разработке малоцианидных ванн, содержащих цианид до 10 г/л, однако для нормальной работы таких ванн необходимы специальные добавки, что уже усложняет ее эксплуатацию.

Новые ванны цинкования. Кроме уже упоминаемой низкоцианидной ванны уже много лет известны бесцианидные щелочные ванны, содержащие несколько граммов оксида цинка и несколько десятков граммов едкого натра в 1 л ванны. Но из-за непривлекательного вида покрытий промышленное внедрение этих ванн сдерживается. Известны разработки, в которых предусмотрено применение щелочных ванн в промышленных условиях, возможное в результате применения органических добавок, улучшающих структуру покрытий и позволяющих проводить цинкование. Чрезвычайно широко применяют слабокислые ванны, дающие весьма красивые покрытия, напоминающие декоративный хром. Это были кислые аммонийхлоридные ванны, создающие определенные трудности при очистке сточных вод. Затем их улучшили, заменив хлориды аммония хлоридом кальция.

В мастерских, применяющих традиционные цианидные ванны, можно избежать трудностей, связанных с накоплением цианидов и нейтрализацией сточных цианистых вод, воспользовавшись некоторыми из новых разработок и инструкциями Института точной механики в Варшаве.

Традиционные ванны кислого цинкования. Но при столь многих нововведениях в области цинкования еще есть приверженцы старых и проверенных способов с использованием кислых сульфатных ванн, составляемых из доступных химикатов и не требующих специальных фирменных добавок. Эти химикаты безвредны и не оказывают такого коррозионного воздействия как современные слабокислые ванны. Существенным недостатком сульфатных ванн является их низкая кроющая способность. По виду своему эти покрытия не могут конкурировать с по-

лученными в ваннах с блескообразователями, но при высоких требованиях они удовлетворительны.

Сульфатные ванны характеризуются высоким катодным выходом по току и, следовательно, они не создают такой водородной хрупкости, как цианидные ванны.

Ниже приведены примеры составов, г/л, сульфатных ванн: (кислого цинкования):

Ванна	1	2
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	180	360
ZnCl_2	14	—
H_3BO_3	12	23
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	30	30
NaCl	—	15
Декстрин	10	15

Ванна 1 отличается по сравнению с другими ваннами лучшей кроющей способностью, но в ванне 2 большая концентрация цинка, что позволяет работать при больших плотностях тока. Обе ванны работают при комнатной температуре, $\text{pH}=3,5 \div 4,4$ и $J=1 \div 2 \text{ А/дм}^2$ для ванны 1 и $J=2 \div 3 \text{ А/дм}^2$ для ванны 2.

Перед цинкованием в кислой ванне изделия следует тщательно обезжирить и активировать, так как в отличие от цианидных, кислые ванны не имеют очищающих свойств.

Сульфатные ванны применяются для цинкования проволоки и полос, для обработки изделий простой формы. (Винты и гайки обрабатываются во вращающихся установках).

Подготовка и эксплуатация сульфатной ванны. Сульфатные ванны чувствительны к загрязнению металлическими примесями и, следовательно, их составляют из технических химикатов первого сорта. Отдельные компоненты кроме декстрина, растворяют в горячей воде в эмалированной посуде и переливают в запасную ванну. Декстрин растворяют в отдельном сосуде в небольшом количестве холодной воды, затем нагревают до 60°C и переливают в запасную ванну. Таким образом составленную ванну отфильтровывают в рабочую ванну, дополняют водой до необходимого объема, проверяют pH и предварительно ее прорабатывают ~ 10 ч при $J=0,2 \div 0,3 \text{ А/дм}^2$ со стальными листовыми катодами.

Как уже упоминалось, сульфатные ванны имеют высокий выход по току и не вызывают водородной хрупкости, однако наводороживание деталей может происходить во

время операции подготовки, в основном при катодном электролитическом обезжиривании и травлении в кислотах. Появление пузырьков в цинковом покрытии может быть вызвано наводороживанием стали еще перед цинкованием.

Сульфатные ванны требуют частого контроля pH и регулировки серной кислотой или карбонатом натрия. Преимущественно наблюдается повышение pH, так как цинковые аноды, висящие в ванне, во время простоя растворяются. По этой причине не следует оставлять аноды в ванне во время длительных перерывов в работе. Защищивание ванны приводит к образованию крупнокристаллических покрытий с наростами на острых ребрах.

Образование темных и губчатых покрытий обусловлено металлическими загрязнениями, поэтому необходима электролитическая проработка ванны при малой плотности тока.

Темные покрытия в местах малой плотности тока вызываются несоответствующим качеством декстрина. В таком случае следует добавить пергидроль ($1 \text{ см}^3/\text{л}$) и подвергнуть ванну электролитической обработке при малой плотности тока. Так как отдельные партии декстрина, поставляемые различными поставщиками, разнятся, то следует проверить их пригодность в небольшой экспериментальной ванне.

Шероховатость покрытия свидетельствует о наличии в ванне механических загрязнений, образующихся в основном из анодного шлама. Аноды должны быть помещены в мешки из фильтрующей ткани.

Сваренные или клепаные изделия, на поверхности которых образуются несплошности, могут корродировать во время складирования или эксплуатации, так как остатки электролита оказывают коррозионное воздействие на сталь. Поэтому изделия необходимо очень тщательно промывать после цинкования.

Толщина цинковых покрытий в кислой ванне в зависимости от времени осаждения и плотности тока приведена в табл. 10.

Снятие цинковых покрытий

Из-за возможности воздействовать на цинк кислотами и основаниями удаление цинковых покрытий не представляет затруднений. В соляной кислоте, растворенной водой в отношении 1 : 3, цинк растворяется очень быстро,

ЗАВИСИМОСТЬ ТОЛЩИНЫ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ ОТ ВРЕМЕНИ
ОСАЖДЕНИЯ И ПЛОТНОСТИ ТОКА В КИСЛОЙ СУЛЬФАТНОЙ ВАННЕ
ПРИ КАТОДНОМ ВЫХОДЕ ПО ТОКУ 100 %

t, мин	S, мкм, при J, А/дм ²				
	1	2	3	4	5
5,0	1,43	2,85	4,28	5,70	7,13
10,0	2,85	5,70	8,55	11,40	14,25
15,0	4,28	8,55	12,83	17,10	21,38
20,0	5,70	11,40	17,10	22,81	28,51
25,0	7,13	14,25	21,38	28,51	35,63
30,0	8,55	17,10	25,66	34,21	42,76
40,00	11,40	22,81	34,21	45,61	57,01
50,0	14,25	28,51	42,76	57,01	71,27
60,0	17,10	34,21	51,31	68,42	85,52
80,0	22,81	45,61	68,42	91,22	114,03

однако при этом может наводородиться стальная подложка. Чтобы избежать этого, следует применять 10 %-ный раствор нитрата алюминия. Можно также применять 20 %-ный NaOH, нагретый до 60—80 °С.

Цинковые аноды

В соответствии со стандартами PN-73/H-92912 и PN-77/H-82200 аноды изготавливают в виде кубиков или листов марок E01, E02, N0. Толщина листов достигает 5—12 мм, ширина 100—400 мм, а длина 500—1000 мм. Кубики имеют размер 25×25 мм. Для нанесения блестящих покрытий следует применять аноды высокой чистоты (марки «NO»).

При заказе анодов необходимо давать подробную информацию, исключающую неясности. Например: аноды цинковые NO 8×250×600 в соответствии с PN-73/H-92912.

Стандарты на цинковые покрытия

Обозначения цинковых покрытий согласно PN-82/H-97005: *m* — матовые, *mc* — матовые хромированные, *b* — блестящие, *bc* — блестящие хромированные, *c* — без определенных требований.

Типы хромированных покрытий приводятся в PN-82/H-97018. Минимальная толщина электролитических цинковых покрытий в зависимости от условий экс-

платации: исключительно толстых — 25 мкм, толстых — 12 мкм, средних — 8 мкм, тонких — 5 мкм.

Более подробные сведения приведены в стандарте РN82/Н-97005, экземпляр которого должен быть в каждой мастерской, занимающейся цинкованием.

КАДМИРОВАНИЕ:

Кадмий и соединения кадмия очень токсичны и поэтому в некоторых странах, например в Японии, кадмирование запрещено.

Ранее кадмиевые покрытия имели многих приверженцев, утверждающих, что кадмий защищает сталь от коррозии значительно лучше, чем цинк. Нередко слышалось утверждение, что 5 мкм кадмиевое покрытие равноценно 10 мкм цинковому.

Значение кадмиевых покрытий уменьшилось с тех пор, как было установлено, что кадмированные стальные изделия корродируют в загрязненной промышленными газами атмосфере быстрее оцинкованных. Несмотря на это нелестное о них мнение кадмиевые покрытия применяются для защиты деталей, работающих в морской воде, а также в условиях, благоприятных для сильной конденсации водяного пара. На кадмиевых покрытиях не образуется так много продуктов коррозии, как на цинковых, в связи с чем кадмий охотно применяют для покрытия контактирующих (и истирающихся) деталей. Кадмий хорошо паяется, что используется в электротехнике и электронике.

Ванны кадмирования

Основные ванны для кадмирования — цианидные отличающиеся очень хорошей кроющей способностью и легкостью обслуживания. В них получают мелкокристаллические и плотные покрытия.

Типичная ванна для кадмирования состоит из соли кадмия и цианида натрия. Для надежной работы ванны необходимо определенное количество едкого натра, который однако не играет такой важной роли, как при цинковании. Если применяют оксид кадмия, то достаточное количество гидроксида образуется в результате реакции кислорода с цианидом натрия.

Ниже приведены примеры составов, г/л, ванн цианидного кадмирования:

Ванна	1	2
CdO	23	20
Cd в CdO	20	17,5
NaCN	90	100
NiSO ₄ ·7H ₂ O	1,5	0,9
Турецкое масло*	10	—

* Сульфированное касторовое.

Ванну 1 применяют для блестящего кадмирования на подвесках. В ванне 2 получают светлые, но не блестящие покрытия, она рекомендуется для кадмирования на подвесках и во вращающихся устройствах.

Составление и эксплуатация цианидных ванн. В запасной ванне растворяют в небольшом количестве воды, нагретой до 60°C, цианид натрия и добавляют оксид кадмия. Коричневый сорт оксида легче растворяется, тогда как черный растворяется значительно труднее. Вместо оксида можно применять сульфат, который не так богат кадмием и, следовательно, его необходимо почти вдвое больше.

Сульфат никеля и сульфированное касторовое масло являются добавками, улучшающими внешний вид покрытия. Сульфат растворяют в дистиллированной воде и добавляют в ванну при непрерывном помешивании. Турецкое масло продается двух модификаций — G и W. Для кадмирования применяют масло W. Его растворяют дистиллированной водой в отношении 1 : 5 и добавляют при интенсивном перемешивании ванны. Остающаяся на поверхности взвесь удаляется лопаткой из пластмассы.

Таким образом составленную ванну перекачивают в рабочую ванну и доводят водой до необходимого уровня. На катодную штангу навешивают пробный стальной лист и предварительно прорабатывают ванну при $J = 0,2 \div 0,3$ А/дм², пока покрытие не станет светлым.

Вместо турецкого масла иногда можно применять декстрин (~5 г/л), однако он не дает заметного блеска.

В отношении концентрации кадмия в ванне рекомендации различны. Как правило, утверждают, что при большом содержании кадмия можно работать с большой плотностью тока; это, очевидно, справедливо. Однако более гладкие и мелкодисперсные покрытия легче получаются в ваннах, содержащих ~20 г/л кадмия.

Как для цинковых ванн, так и для кадмиевых введено понятие о так называемом цианидном модуле, который для большинства промышленных ванн достигает четы-

ЗАВИСИМОСТЬ ТОЛЩИНЫ КАДМИЕВЫХ ПОКРЫТИЙ ОТ БРЕМЕНИ
ОСАЖДЕНИЯ И ПЛОТНОСТИ ТОКА В ЦИАНИДНОЙ ВАННЕ
С КАТОДНЫМ ВЫХОДОМ ПО ТОКУ 90 %

τ , мин	S , мкм, при J , А/дм ²			τ , мин	S , мкм, при J , А/дм ²		
	1	1,5	2		1	1,5	2
5	1,80	2,70	3,65	50	18,00	27,00	36,50
10	3,60	5,40	7,30	60	21,60	32,40	43,80
20	7,20	10,80	14,60	70	25,20	37,80	51,10
30	10,80	16,20	21,90	80	28,80	43,20	58,40
40	14,40	21,60	29,20	100	36,00	54,00	73,00

рех, а нередко и шести. Чем выше модуль, тем лучше кроющая способность ванны, но ниже выход по току, что увеличивает опасность водородной хрупкости, опасной при кадмировании пружин.

Кадмиевые ванны работают при комнатной температуре. Небольшое повышение температуры позволяет работать при повышенных плотностях тока, однако с учетом вида покрытий не следует превышать температуру 30 °С. Плотность тока выбирают экспериментально, начиная с 1 А/дм² (табл. 11). Небольшая концентрация карбоната в кадмиевых ваннах не вредна, но при превышении 50 г/л заметно ухудшается качество покрытий. Избыток карбонатов устраняют, охлаждая ванну до ~0 °С.

Едкий натр образуется в результате реакции оксида кадмия с цианидами. Желательно присутствие едкого натра в количестве 20 г/л. Чрезмерно малое содержание его проявляется в уменьшении плотности тока вследствие низкой электропроводности ванны. Если нет возможности проведения анализа, то добавляют едкий натр (~6 г/л).

О чрезмерно малой концентрации цианида в ванне свидетельствует слабая адгезия покрытий к подложке, проявляющаяся в виде шелушения или пузырьков.

Одновременно аноды покрываются черным шламом. Не ожидая результатов анализа следует добавлять цианид натрия порциями по 5 г/л, пока аноды не станут чистыми. Малая концентрация цианида может также приводить к осаждению шероховатых и темных покрытий.

Для кадмирования чугуна не следует применять ванны с высоким цианидным модулем. Желая снизить модуль, необходимо добавить в ванну оксид кадмия в коли-

честве, достаточном для исправления осаждения покрытий на чугунах.

Избыток карбонатов проявляется в виде кристаллов, оседающих на анодах и стенках ванны в холодных ваннах. Радикальное снижение содержания карбонатов достигается вымораживанием.

Частым явлением при кадмировании является обогащение ванны металлом из-за растворения кадмиевых анодов в сильно концентрированной цианидной ванне не только при электролизе, но и во время простоя ванны. В таких случаях необходимо часть кадмиевых анодов изъять из ванны. Оборудование ванны избыточным количеством кадмиевых анодов всегда приводит к чрезмерному накоплению металла в ванне. Поверхность анодов должна быть меньше суммарной поверхности загрузки на 30 %.

Ванны для цианидного кадмирования должны быть футерованы РСВ. Новые ванны необходимо перед использованием старательно вымыть 5 %-ным едким натром и промыть водой. Медных анодных или латунных крюков, пожалуй, не следует применять, так как они загрязняют ванну медью и цинком.

Со временем ванна загрязняется органическими соединениями, которые удаляют посредством активированного угля после перекачки содержимого ванны в запасную. После добавки угля 1 г/л ванну перемешивают 1 ч и оставляют в покое до следующего дня. Светлый раствор осторожно отфильтровывают в рабочую ванну.

Кислая фтороборатная ванна. По кроющей способности кислые ванны значительно хуже цианидных, однако отличаются большим катодным выходом по току, из-за чего их применяют для кадмирования стальных упругих деталей, склонных к водородной хрупкости. Особого внимания заслуживает фтороборатная ванна, содержащая, г/л: 250 Cd(BF₄)₂, 90 NH₄(BF₄), 30 H₃BO₃ и столярный клей (1—2 г/л).

Эксплуатация фтороборатной ванны основана на выводах, полученных из наблюдений за видом кадмиевых покрытий. Ухудшение гладкости и потемнение покрытия свидетельствуют о необходимости добавки столярного клея ~1 г/л, а также поддержания $pH=2,5\div 3,0$. Для регулировки применяют борфтористоводородную кислоту и аммиак.

Аноды для кадмирования

Качество кадмиевых покрытий в значительной степени зависит от чистоты анодов. Загрязнения ванны, вызываемые анодами, осаждаясь вместе с кадмием, отрицательно сказываются на внешнем виде и защитных свойствах покрытия. На анодах недостаточной чистоты образуется шлам, который может быть причиной шероховатости покрытий.

В соответствии с PN-70/H-92913 промышленность ПНР изготавливает аноды из кадмия марок Cd0 или Cd1. В соответствии со стандартом PN-75/H-82202 аноды поставляются в виде листов толщиной 5,8 и 10 мм, шириной 100—300 мм и длиной 300—600 мм. Если требуются кадмиевые покрытия высокого качества, то кадмий упомянутых марок может оказаться недостаточно чистым и следовало бы использовать кадмий марки Cd00.

Снятие кадмиевых покрытий

Для снятия кадмиевых покрытий со стали применяют раствор, содержащий нитрат аммония (100 г/л). Изделия выдерживают в этом растворе при комнатной температуре до полного растворения кадмия. Если покрытие дополнительно было хромировано, то удаление кадмия протекает значительно труднее. Сначала необходимо устранить слой хрома в горячем растворе едкого натра.

Кадмий можно удалить в концентрированной соляной кислоте, но при этом существует определенный риск повреждения поверхности подложки.

Стандарты на кадмиевые покрытия

Кадмиевые покрытия в соответствии со стандартом PN-82/H-97008 имеют следующие обозначения: *m* — матовые, *mc* — матовые хромированные, *b* — блестящие, *bc* — блестящие хромированные, *c* — без определенных требований.

Типы хромированных покрытий приведены в стандарте PN-82/H-97018.

Минимальные толщины мкм электролитических кадмиевых покрытий в зависимости от условия эксплуатации: исключительно толстых — 25, толстых — 12, средних — 8, тонких — 6. Более подробно см. стандарт PN-82/H-97008; он должен быть в каждой мастерской, где занимаются кадмированием.

Хромирование цинковых и кадмиевых покрытий

Для улучшения защитных свойств цинковых и кадмиевых покрытий применяют хромирование — обработку в растворах, содержащих в качестве основной составляющей соль шестивалентного (реже — трехвалентного хрома). В состав ванны входят еще добавочные вещества: сульфаты, нитраты, хлориды и проч.

Хромирование — простой процесс. Непосредственно после цинкования или кадмирования изделия промывают в проточной воде и переносят в хроматную ванну, работающую преимущественно при комнатной температуре, где и выдерживают от нескольких до десятков секунд. После хромирования изделия промывают в холодной и теплой воде и сушат сжатым воздухом.

Цинковые или кадмиевые покрытия, полученные в ванне без блескообразующих добавок, перед хромированием освещают несколько минут в 1 %-ной азотной кислоте при комнатной температуре.

Ниже приведены составы, г/л, ванн для хромирования цинковых и кадмиевых покрытий:

Ванна	1	2	3	4
$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	200	—	—	—
H_2SO_4	10	—	—	—
HNO_3	—	—	10—20	12
CrO_3	—	100	15—25	—
NaCl	—	25	—	—
Na_2SO_4	—	—	10—20	—
$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	—	—	—	20

В ваннах 1 и 2 образуются толстые хроматные слои интенсивного желто-золотистого (ванна 1) или золотисто-красного (ванна 2) цвета. Обе работают при комнатной температуре от нескольких до десятков секунд. Недостаток этих ванн — большая концентрация солей хрома, затрудняющих нейтрализацию сточных вод. Очень концентрированные растворы для хромирования приводят к снятию 2—3 мкм слоя цинкового или кадмиевого покрытия. Это может привести к полному удалению покрытия в углубленных местах, например, в отверстиях, где толщина цинка или кадмия очень мала.

Ванна 3 является примером раствора со значительно меньшим содержанием соли хрома. Температура и длительность обработки те же самые, что и в ваннах 1 и 2.

В ванне 4 образуются пленки серебристо-голубого

цвета с высокими декоративными свойствами. Ее часто применяют для отделки блестящих покрытий. В состав ванны входит соль трехвалентного хрома, что значительно упрощает нейтрализацию, так как отпадает необходимость восстановления шестивалентного хрома до трехвалентного. Ванна работает 10—15 с при комнатной температуре. Из-за малой агрессивности раствор рекомендуется для применения в автоматах и вращающихся установках.

Радужный оттенок, вызванный хроматированием, можно удалить в осветляющей ванне, содержащей едкий натр (~ 20 г/л) за 5—10 с при комнатной температуре. После осветления необходима очень тщательная промывка. Осветление снижает в определенной степени защитные свойства хроматных покрытий и применяется в том случае, когда радужный цвет не приемлем.

Толстые хроматные покрытия после осветления можно окрашивать в водных растворах некоторых органических красителей. Это очень рекламировалось разными фирмами, однако такой процесс не нашел практического применения из-за малой стойкости получаемого цвета.

Все ванны для хроматирования постепенно истощаются, что проявляется в виде менее интенсивного окрашивания хроматного слоя, более слабого сопротивления истиранию, а также светлых пятен, приводящих к полному браку покрытия. Истощаются в первую очередь все активаторы, преимущественно серная или азотная кислота. Следовательно существует возможность регенерации ванны добавкой активатора, что, однако, действительно только до определенного времени, после которого ванну надо заменить на новую. Как правило, хроматные ванны надо заменять после обработки $100\text{--}200\text{ дм}^2/\text{л}$.

Хроматное покрытие затрудняет пайку, особенно когда оно получено в растворах, дающих интенсивное окрашивание слоя. В таких случаях следует не применять хроматирования или наносить очень тонкие слои, сократив время обработки. Ванны для хроматирования — из винипласта. Нагрев не нужен, если температура в помещении $\geq 18^\circ\text{C}$.

Хроматирование покрытий, получаемых в традиционных цинковых ваннах, не составляет труда; покрытия, получаемые в ваннах с большим количеством блескообразующих добавок могут вызывать опасения. В таких случаях следует обратиться к авторам разработки.

Особо необходимо учесть чувствительность хромированных слоев к повышенной температуре. Считают, что температура $>60^{\circ}\text{C}$ отрицательно влияет на защитные свойства.

Следовательно возникает вопрос, как поступить при необходимости обезводороживания оцинкованных или кадмированных предметов, когда нужен нагрев до $150\text{--}200^{\circ}\text{C}$. В таких случаях обезводороживание проводят после цинкования или кадмирования, т. е. перед хромированием. Поскольку длительный нагрев приводит к пассивированию покрытия, то его следует несколько секунд активировать в сильно разбавленной (до 20 г/л) серной кислоте и хромировать в ванне 1.

Стандарты на хроматные покрытия

Стандарт PN-82/H-97018 на обычные хроматные покрытия на цинке и кадмии содержит ряд подробностей, с которыми должны быть ознакомлены работники мастерских, занятые цинкованием и кадмированием.

Норма предусматривает следующие виды хроматных покрытий: *A* — бесцветные с легким голубым оттенком, *B* — бесцветное с легким опаловым оттенком, *C* — желтое, *D* — оливковое.

Покрытия *A* и *B* относят к группе с низкими защитными свойствами, покрытия *C* и *D* — к группе с более высокими защитными свойствами.

Глава 7

ЛУЖЕНИЕ

Свойства и применение оловянных покрытий

Олово — мягкий, легкоплавкий металл с довольно высоким сопротивлением к воздействию атмосферы и разбавленных минеральных кислот.

На сплавах меди олово образует анодное покрытие и, следовательно, защищает их электрохимически, зато на стали покрытие является катодным и защищает сталь только механически. В присутствии некоторых органических кислот олово при контакте со сталью является анодом. Как это свойство, так и безвредность олова для человеческого организма создали основу для применения луженой стальной жести для изготовления консервных банок.

Олово широко применяют для покрытия кухонной, молочной посуды и столовых приборов. Хорошая паяемость оловянных покрытий используется в электротехнике и электронике.

Недостатком гальванических оловянных покрытий является склонность к потемнению при хранении. Коричнево-серый налет ухудшает наружный вид покрытия и затрудняет пайку. Особенно отчетливо наблюдается это явление на латуни, что объясняется диффузией цинка в покрытие. Избежать образования налета можно, осаждая ~ 3 -мкм подслоя никеля или меди.

Ванны лужения

Для лужения применяют щелочные и кислые ванны. Щелочные ванны характеризуются очень хорошей кроющей способностью и пригодны для обработки изделий сложной формы. Несмотря на полное отсутствие органических добавок получаемые покрытия имеют светлый и мелкокристаллический вид.

Щелочные (станнатные) ванны. Основными составляющими щелочных ванн являются станнаты натрия или калия и гидроокиси. Станнат калия имеет большую растворимость в воде и не оставляет на дне ванны так много шлама как станнат натрия. На практике приходится довольствоваться натриевой солью, так как она наиболее доступна.

В щелочных ваннах в качестве второго компонента служит едкий натр. Он повышает электропроводность ванны, улучшает работу анодов, а также препятствует разложению станната. Чем больше концентрация олова, тем больше должно быть едкого натра в ванне, однако его избыток вреден. Обычно в ванне содержится NaOH 10—20 г/л.

В некоторых рецептах рекомендуется добавка ацетата натрия (~ 25 г/л), не влияющая существенно на работу ванны. На практике почти в каждой ванне находится определенное количество ацетата, так как для нейтрализации избытка едкого натра применяют уксусную кислоту.

Для щелочного лужения на подвесках и вращающихся устансвках рекомендуется ванна следующего состава, г/л: $105 \text{ Na}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$ (в станнате 42 Sn), 10 NaOH. Температура ванны достигает $60\text{--}80^\circ\text{C}$, что не позволяет применять ванны с винипластовой футеровкой. Стальные

ванны применяют без облицовки и (что лучше) с облицовкой из резины с высоким сопротивлением воздействию щелочей. Плотность тока составляет 0,5—3,0 А/дм².

Составление станнатной ванны. В запасной ванне составляют 1 %-ный раствор едкого натра и нагревают его до 70 °С. К горячему раствору добавляют порциями станнат при непрерывном перемешивании. После растворения станната ванну оставляют на сутки. Прозрачный раствор осторожно переливают в рабочую ванну и после нагрева до 70 °С проводят пробное лужение.

Анодный процесс. Качество оловянных покрытий зависит, прежде всего, от умения вести анодный процесс. Наиболее эффективно применение анодов с зелено-желтым налетом, легко выделяющих газ во время работы. С целью получения этого налета на анодах поступают следующим образом. На катодную штангу вешают полосы из стального листа, а на анодные — аноды и тотчас же включают ток плотностью вдвое большей, чем при нормальном лужении. В момент, когда наступит резкое увеличение напряжения при одновременном падении силы тока, начинается процесс пассивации анодов. Когда аноды покроются зелено-желтым или золотистым налетом, плотность тока уменьшают до нормальной величины. Затем снимают одну из стальных полос, а на ее место вешают детали, предназначенные для лужения. Так же поступают и с остальными полосами.

Процесс лужения, иллюстрируемого табл. 12 следует проводить следующим образом. Из ванны извлекают не всю загрузку одновременно, а лишь часть ее и взамен навешивают изделия, подготовленные для лужения. Такая технология позволяет поддерживать аноды в хоро-

ТАБЛИЦА 12

ЗАВИСИМОСТЬ ТОЛЩИНЫ ОЛОВЯННОГО ПОКРЫТИЯ ОТ ВРЕМЕНИ
ОСАЖДЕНИЯ И ПЛОТНОСТИ ТОКА В ЩЕЛОЧНОЙ ВАННЕ
С КАТОДНЫМ ВЫХОДОМ ПО ТОКУ 85 % ПРИ $J=1$ А/дм² И 75 %
ПРИ $J=1,5$ И 2 А/дм²

τ, мин	S, мкм, при J, А/дм ²			τ, мин	S, мкм, при J, А/дм ²		
	1	1,5	2		1	1,5	2
5	1,10	1,45	1,90	40	8,75	11,55	15,20
10	2,15	2,85	3,80	50	10,95	14,45	19,00
15	3,25	4,30	5,70	60	13,15	17,35	27,80
20	4,35	5,75	7,60	80	17,55	23,15	30,40
30	6,55	8,65	11,40	100	21,95	28,95	38,00

шем состоянии в течение всей работы. К концу рабочего дня, завершая работу при включенном токе сначала извлекают из ванны аноды, а затем освобождают катодную штангу.

Эксплуатация оловянных ванн. Заключается в поддержании и концентрации олова и щелочей, контролируемой по результатам химического анализа. Избыток щелочи нейтрализуют уксусной кислотой, разбавленной водой в отношении 1 : 9. На 1 л этого раствора добавляют 10 см³ пергидроля.

Ванна должна быть цвета светло-серого до соломенного. Грязно-серый цвет — признак неправильной эксплуатации анодов. Определенное улучшение в работе ванны достигается после добавки пергидроля (0,5 см³/л).

Трудности в поддержании анодов в состоянии, пригодном для проведения процесса лужения, могут быть вызваны очень малой плотностью анодного тока. Плотность тока можно повысить, уменьшая поверхность анодов, например, удаляя из ванны часть анодных пластин.

Избыток едкого натра отрицательно влияет на анодный процесс и его нужно уменьшить, добавляя уксусную кислоту.

Очень малая концентрация едкого натра проявляется в виде скорлупы на анодах. В это время необходимо добавлять в ванну едкий натр (3 г/л).

Черный налет на анодах, прочно сцепленный с поверхностью, свидетельствует о чрезмерно большой плотности анодного тока. Аноды следует вынуть из ванны, промыть водой, погрузить в соляную кислоту, снова промыть и очистить твердой щеткой. Таким образом приготовленные аноды покрываются золотистым налетом, как это приведено в описании анодного процесса.

С течением времени в ванне накапливается избыточное количество карбонатов, кристаллы которых оседают на поверхности анодов и стенках ванны. Карбонаты можно удалить, понизив температуру ванны до 5 °С, что лучше всего проводить зимой.

На дне рабочей ванны постепенно скапливается белый шлам, который не отфильтровывают, а устраняют через определенное время декантацией электролита.

Не следует эксплуатировать ванну при малых нагрузках, так как малая токовая нагрузка, необходимая для изделий, висящих на катодной штанге, окажется недостаточной для анодов; на это время рекомендуется вынуть часть анодов из ванны.

Следует беспокоиться о прочном соединении анодных крюков с токовой штангой. Обесточенные висящие аноды являются причиной образования серых и губчатых покрытий.

Специалисты щелочного лужения определенно осудят приведенные выше рекомендации, как перестраховочные, так как и без их выполнения достигаются хорошие результаты. Но они не учитывают дополнительные трудозатраты на удаление неудачных покрытий вращающейся щеткой из мягкой латунной проволоки под струей воды.

Кислые ванны. Вместо щелочных можно применять кислые ванны, но кроющая способность их хуже, чем щелочных.

Для лужения проволоки, полос и листов широко применяют сульфатную ванну. Без органических добавок получают крупнокристаллические покрытия со склонностью к образованию дендритов на ребрах. Введя эти добавки, получают более мелкозернистое покрытие, но не добиваются таких эффектов, какие достижимы в современных ваннах для нанесения блестящих покрытий.

Примерный состав, г/л, ванны кислого лужения: 60—80 SnSO_4 (в нем 33—44 Sn), 40—70 H_2SO_4 , 30—60 фенолсульфоновой кислоты, 2 желатина, 1 β -нафтола. Температура ванны достигает 20°C , $J=1 \text{ А/дм}^2$, а при подвижной катодной штанге 2 А/дм^2 . Анодный процесс очень прост и не нужны специальные примеры, как при работе с щелочной ванной (табл. 13).

Составление сульфатной ванны. В запасную ванну наливают половину необходимого количества воды и при постоянном перемешивании добавляют небольшими порциями сначала серную, затем фенолсульфоновую кислоту, а потом растворяют сульфат олова, который не должен

ТАБЛИЦА 13

ЗАВИСИМОСТЬ ТОЛЩИНЫ ОЛОВЯННОГО ПОКРЫТИЯ ОТ ВРЕМЕНИ
ОСАЖДЕНИЯ И ПЛОТНОСТИ ТОКА В КИСЛОЙ ВАННЕ
С КАТОДНЫМ ВЫХОДОМ ПО ТОКУ 95 %

t, мин	S, мкм, при J, А/дм ²				t, мин	S, мкм, при J, А/дм ²			
	1	2	3	4		1	2	3	4
10	4,80	9,60	14,40	19,20	50	24,00	48,00	72,00	96,00
20	9,60	19,20	28,80	38,40	60	28,80	57,60	86,40	115,20
30	14,40	28,80	43,20	57,60	80	38,40	76,80	115,20	153,60
40	19,20	38,40	57,60	76,80	100	48,00	96,00	144,00	192,00

оставлять осадка. Отдельно в теплой воде растворяют желатин, а в небольшом количестве этилового спирта β -нафтол.

Оба раствора переливают в небольшой эмалированный сосуд, содержащий часть сульфатной ванны, нагретой до 35°C . После тщательного перемешивания содержимое вливают в ванну при интенсивном перемешивании и оставляют на сутки. После отфильтровывания ванну прорабатывают несколько часов со стальными катодами при плотности $I=0,2\div0,3\text{ А/дм}^2$.

Сульфат олова можно приготовить и в мастерской: в горячей воде растворить сульфат меди (60 г/л), затем добавить небольшими порциями серную кислоту (50 г/л) и нагреть раствор до $70\text{—}80^{\circ}\text{C}$, а затем при интенсивном перемешивании всыпать порошкообразное олово (35—40 г/л). На дне ванны осядет медь в виде шлама, а раствор полностью обесцветится. После фильтрования в фильтрате будет раствор сульфата олова, окисленный серной кислотой.

Вместо фенолсульфоной кислоты можно использовать сырой фенол ($\sim 10\text{ г/л}$). В этом случае ванну следует предварительно проработать несколько часов.

Эксплуатация сульфатной ванны. Основные компоненты ванны не подвергаются серьезным изменениям, но наблюдаются потери, связанные с уносом раствора ванны с поверхностью изделий, вынимаемых из ванны. Следует контролировать содержание свободной серной кислоты, концентрация же олова в течение длительного времени сохраняется на одном уровне, так как потери, вызванные уносом с изделиями, восполняются в достаточной мере оловом из растворяющихся анодов.

Ответственным делом является пополнение ванны желатином и β -нафтолом. Рабочее напряжение свежеприготовленной ванны $0,6\text{—}0,9\text{ В}$ при плотности тока 1 А/дм^2 . Падение напряжения на $0,2\text{ В}$ — показатель необходимости введения органических добавок. Крупнокристалличность покрытий — также сигнал о недостатке добавок.

Заметным признаком, свидетельствующим о необходимости в добавке желатина и β -нафтола, является ухудшение кроющей способности ванны. При недостаточном содержании этих добавок покрытие не осаждается на участках катода, где плотность тока всего лишь $0,2\text{ А/дм}^2$. Следовательно, сульфатную ванну нельзя эксплуатировать при плотности катодного тока $<0,5\text{ А/дм}^2$.

В случае подтверждения недостатка добавок можно руководствоваться следующими рекомендациями: добавляют желатин (1 г/л) и β -нафтол (0,5 г/л). Сначала добавляют желатин, что может оказаться достаточным приемом и возможно вводят еще β -нафтол.

Кислое блестящее лужение. В течение долгих лет во многих гальванических мастерских ПНР применяли ванну «CULMO» фирмы «Schletter». Покрытия, полученные в этой ванне, очень блестят и легко паяются даже после длительного хранения. Сплавы меди, содержащие цинк, перед лужением следует покрывать тонким (~ 3 -мкм) слоем никеля или меди.

Отделом технологии твердого тела факультета общей химии и технологии неорганических материалов Варшавского политехнического института разработана сульфатная ванна с добавкой «Pollux». Условия процесса лужения в ней: расход сульфата олова 20—60, серной кислоты 140—220, добавки «Pollux-6» 40 г/л, $I=1\div 2$ А/дм²; $t=15\text{—}20$ °С; скорость осаждения ~ 1 мкм/мин, стабилизация с помощью добавки Pollux-7 при расходе около 3 л на 10000 А.

Оловянные аноды

Для лужения применяют аноды из чистого олова, в соответствии с отраслевыми техническими условиями ZN-67/MPC-M-0534. Химический состав оговорен в стандарте PN-74/H-82204. Он рекомендует олово марки Sn0 или Sn1A. Так как олово широко применяется для покрытия емкостей в пищевой промышленности, то необходимо выбирать материал для анодов, не загрязненный токсичными металлами, такими например, как свинец и кадмий.

Аноды из оловянного листа и предназначенные для работы в ваннах лужения, не должны быть широкими, так как это мешает при образовании полезного тонкого золотистого слоя на тыльной стороне анода; достаточна ширина 80—100 мм. Аноды, предназначенные для работы в кислой ванне, размещают в анодных мешках с высокой стойкостью к воздействию кислот. Во время простоя ванны с кислым раствором аноды не вынимают, однако оставление анодов в станнатных ваннах является технической ошибкой.

В щелочной ванне можно применять нерастворимые аноды из стали или никеля, однако недостатком этого

способа является необходимость регулярного контроля содержания олова на основе химического анализа. Сталь — хороший материал для вспомогательных анодов при лужении внутренних поверхностей емкостей.

Снятие оловянных покрытий

Оловянные покрытия удаляют с поверхности медных сплавов и стали электролитическим путем в растворе, содержащем едкий натр (120 г/л). Изделия навешивают на штангу, соединенную с анодом, а катодами служат стальные листы. Рабочее напряжение 6 В, температура раствора 20—60 °С, однако чем выше температура, тем больше существует опасность повреждения подложки.

Без тока можно удалить олово со стали и сплавов меди в растворе, приготовленном из концентрированной соляной кислоты, к которой добавляют воду (~100 см³/л) и триоксид сурьмы (15 г/л). Температура раствора 20—25 °С. Темный осадок, остающийся на поверхности изделий, удаляют в 20 %-ном NaOH.

Стандарты на оловянные покрытия

Электролитические оловянные покрытия на стали, меди и сплавах меди оговорены в PN-74/H-97011.

В соответствии с этим стандартом оловянное покрытие должно содержать $\geq 99,5$ % Sn. В зависимости от условий эксплуатации предусмотрены следующие минимальные толщины покрытий на поверхностях:

Условия	Исключительно тяжелые	Тяжелые	Умеренные	Легкие
$\delta_{\text{min}}^{\text{Sn}}$, мкм:				
на стали	30	20	12	4
на сплавах меди , ,	30	15	8	4

Существуют две минимальные толщины, соответствующих легким условиям: одна — для покрытий без добавочной обработки, другая — при оплавлении оловянных покрытий.

Оплавление повышает коррозионную стойкость и предупреждает потускнение покрытия во время хранения.

Оплавлению не подлежат толстые оловянные покрытия, так как расплавленное олово скатывается в виде шариков. Для мелких изделий, оплавляемых на сетках, достаточна толщина слоя ~3 мкм, для больших — не-

сколько толще, но не превышающая 8 мкм. Для оплавления применяют преимущественно касторовое масло, нагретое до 250—260 °С. Сухие изделия погружают в масло на 10—15 с.

Вместо масляного оплавления, требующего хорошей вентиляции, можно применять воздушное оплавление. Изделия покрывают флюсом, приготовленным из трех массовых частей хлорида цинка и одной массовой части хлорида аммония; 50 г этой смеси растворяют в 1 л воды.

После высушивания покрытых флюсом изделий их помещают на 10—15 с в печь, нагретую до 500—550 °С.

Для оплавления наиболее пригодны покрытия, полученные в щелочных оловянных ваннах. Но процедура оплавления очень трудоемка и лимитирована нанесением тонких покрытий, поэтому более эффективно блестящее лужение.

Стандартом предусмотрены следующие виды оловянных покрытий: *m* — матовые, *b* — блестящие прямо из ванны, *f* — оплавленные. Пример обозначения покрытий в соответствии со стандартом PN-73/H-04652: Cu/Sn86, Fe/Sn206, Fe/Sn30m.

Глава 8

СЕРЕБРЕНИЕ И ЗОЛОЧЕНИЕ

СЕРЕБРЕНИЕ:

Свойства и применение серебряных покрытий

Серебро принадлежит к группе благородных металлов, однако по сопротивлению химическому воздействию оно значительно уступает другим металлам этой группы.

В азотной кислоте серебро растворяется очень легко. Холодные разбавленные серная и соляная кислоты, большинство органических кислот и щелочных растворов серебро не растворяют.

Красивые серебряные покрытия, полированные механическим путем или осажденные в ваннах с блескообразователями широко распространяются в производстве ювелирных изделий и столовых приборов.

Очень высокая электропроводность серебра обусловила его широкое применение в электро-, радиотехнике и электронике.

Недостатком серебряных покрытий является их склонность к потемнению под действием атмосферы, особенно в присутствии соединений серы. Этот отрицательно влияет на вид и электрические свойства серебра.

Ванны серебрения

Для серебрения в промышленности применяют в основном цианидные ванны. Попытки использования других ванн, содержащих менее токсичные соединения, не имели успеха.

Цианидные ванны. В этих ваннах получают мелкозернистые покрытия, легко механически полируемые до высокой степени блеска. При соответствующем подборе компонентов ванны и условий работы можно получить блестящие покрытия прямо из ванны.

Основные составляющие цианидных ванн — соли серебра и цианиды калия или натрия. Среди солей серебра применяют преимущественно цианид серебра, реже хлорид или нитрат. В состав большинства промышленных ванн входит цианид калия, который в сравнении с цианидом натрия более эффективен, так как менее загрязнен и не приводит к пассивации серебрянных анодов. В некоторых ваннах находятся одновременно цианиды калия и натрия.

При заказе материалов, необходимых для составления ванны для серебрения необходимо ссылаться на следующие отраслевые нормы: BN-66/6068-04 — Гальванический цианид серебра; BN-75/6068-06 — Цианид натрия; BN-66/6068-02 — Гальванический цианид калия.

Ванны предварительной обработки. С целью предупреждения контактного выделения серебра на поверхностях изделий, погружаемых в обычную цианидную ванну, применяют предварительное серебрение в ванне, содержащей мало серебра и много цианида. Отказ от этой операции ухудшает адгезию покрытия, осаждаемого в ванне при окончательном серебрении.

Ниже приведены составы, г/л, ванн для предварительного серебрения и параметры процесса:

Ванна	1	2
Серебрение	Основное	Предварительное
AgCN	26	3—4
Ag в AgCN	29	2,5—3,5
	60	110—120
KCN*	42	105—115

толщиной до 5,0 мкм на подвесках и во вращающихся установках. Температура ванны 22—25 °С, плотность тока 0,3—0,8 А/дм², а в ванне с подвижным катодом — до 1,5 А/дм². Покрытия, полученные в такой ванне, матовые, молочного цвета. Их можно осветлить, зачищая вращающейся щеткой из мягкой латунной проволоки или механически полируя (до высокого блеска).

Составление ванны серебрения. Цианидные ванны серебрения готовят способом, изложенным в разделе о меднении. В запасную ванну вливают $\frac{2}{3}$ объема дистиллированной воды, необходимого в рабочей ванне. Воду нагревают до 50 °С и добавляют цианид калия, перемешивая до полного растворения. Затем малыми порциями добавляют цианид серебра, тщательно перемешивают до полного растворения и добавляют карбонат калия, после чего ванну выдерживают несколько суток, отфильтровывают ее в рабочую ванну и заливают дистиллированной водой до нормы.

Если для составления ванны применяли дистиллированную воду и чистые химикаты, то нет надобности в определении химического состава свежей ванны, так как только грубые ошибки в рецептуре могли бы вызвать получение дефектных покрытий. Рабочие параметры цианидной ванны серебрения с катодным выходом по току 100 % приведены в табл. 14.

Эксплуатация ванны для серебрения. Слабая адгезия серебряного покрытия с подложкой свидетельствует не о плохой работе ванны, а лишь о плохой подготовке поверхности перед серебрением и, следовательно, о некачественном обезжиривании, невыполнении предварительного серебрения или активации.

Шероховатость серебряных покрытий вызывается обычно присутствием в ванне механических загрязнений, образующихся часто из анодов, не заключенных в мешки, а если такие мешки и есть, то анодный шлак настолько мелок, что проникает сквозь недостаточно плотную ткань. Необходимо проверить, не повреждены ли мешки, а в крайнем случае использовать для них другую ткань.

Желтый или розовый оттенок покрытий свидетельствует о сильном загрязнении ванны медью. Следует проверить, не лежат ли на дне ванны медные или латунные изделия.

Бронзовая сыпь на поверхности серебряных изделий

ТАБЛИЦА 14

ЗАВИСИМОСТЬ ТОЛЩИНЫ СЕРЕБРЯНОГО ПОКРЫТИЯ И МАССЫ
ОСАЖДЕННОГО СЕРЕБРА ОТ ДЛИТЕЛЬНОСТИ ОСАЖДЕНИЯ
И ПЛОТНОСТИ ТОКА

t, мин	S, мкм	m_{Ag} , г/м ²	S, мкм	m_{Ag} , г/м ²	S, мкм	m_{Ag} , г/м ²
	При $J = 0,5$ А/дм ²		При $J = 1$ А/дм ²		При $J = 1,5$ А/дм ²	
1	0,32	3,35	0,64	6,70	0,96	10,05
2	0,64	6,70	1,28	12,40	1,92	20,10
3	0,96	10,05	1,92	20,10	2,88	30,15
4	1,28	13,40	2,56	26,80	3,84	40,20
5	1,60	16,75	3,20	33,50	4,80	50,25
6	1,92	20,10	3,84	40,20	5,76	60,30
7	2,24	23,45	4,48	46,90	6,72	70,35
8	2,56	26,80	5,12	53,60	7,68	80,40
9	2,88	30,15	5,76	60,30	8,64	90,45
10	3,20	33,50	6,40	67,00	9,60	100,50
11	3,51	36,89	7,03	73,78	10,54	110,67
12	3,84	40,20	7,68	80,40	11,52	120,60
14	4,48	46,90	8,96	93,80	13,44	140,70
16	5,12	53,60	10,24	107,20	15,36	160,80
18	5,76	60,30	11,52	120,60	17,28	180,90
20	6,40	67,00	12,80	134,00	19,20	201,00
30	9,60	100,50	19,20	201,00	28,80	301,50
40	12,80	134,00	25,60	268,00	38,40	402,00
50	16,0	167,50	32,00	335,00	48,00	502,50
60	19,20	201,00	38,40	402,00	57,60	603,00
70	22,40	234,50	44,80	469,00	67,20	703,50
80	25,60	268,00	51,20	536,00	76,80	804,00

является результатом недостаточной промывки после серебрения. На пористом материале остаются остатки раствора в порах и только очень тщательной промывкой и нейтрализацией можно предупредить образование сыпи. Рекомендуются неоднократная промывка попеременно то в холодной, то в кипящей воде и нейтрализация в растворе, содержащем ледяную уксусную кислоту (5 г/л).

Если аноды покрываются белым налетом, слабо связанным с поверхностью, то это признак очень малого содержания свободного цианида. В этом случае необходимо добавлять порциями по 2 г/л цианид калия до исчезновения налета с анодов. Пригорание покрытия на участках большой плотности тока заставляет снижать плотность тока, умеренно увеличивать концентрацию серебра и интенсифицировать перемешивание ванны.

В ванне, эксплуатируемой месяцы, накапливаются

карбонаты калия, которые невозможно удалить с помощью вымораживания. Их можно удалить цианидом бария, что, однако, очень дорого из-за цены этого вещества и неизбежных потерь серебра при отфильтровании осадка. Более простой способ состоит в частичной замене ванны. При очень большой (>100 г/л) концентрации карбонатов вместо трудоемкого их удаления рациональнее извлекать серебро из ванны в металлическом виде. В ванну помещают две пластины из коррозионностойкой стали, одну из них соединяют с положительным полюсом источника тока, вторую — с отрицательным, и пропускают ток плотностью $\sim 0,5$ А/дм². На катоде осаждается серебро, слабо соединенное с коррозионностойкой сталью. Анод покрывается темным шламом, который необходимо через определенное время удалять стальной щеткой.

Таким способом можно утилизировать $\sim 80\%$ Ag. Оставшееся в ванне серебро можно выделить химически, добавляя небольшими порциями при постоянном перемешивании алюминиевый порошок. Оседающий серебряный шлам, отфильтровывают, тщательно промывают 5 %-ным NaOH, затем чистой водой и сушат.

Серебро, осажденное на электродах из коррозионностойкой стали и полученное в виде порошка, может служить в качестве сырья для подготовки ванны для серебрения. Некоторые считают, что в цианидной ванне можно выделить серебро в виде хлорида, добавляя соляную кислоту. В условиях мастерских это недопустимо, так как при этой операции выделяется сильно токсичный циановодород.

Блестящее серебрение имеет такую длинную историю, как и серебрение вообще. Первым блескообразователем был сероуглерод, еще и в настоящее время упоминаемый в специальной литературе, как вещество, позволяющее получать светлые полублестящие покрытия.

С течением времени был разработан ряд других методов получения блестящих серебряных покрытий в ваннах, содержащих соединения селена, теллура, сурьмы, висмута и т. д. Среди этих металлов наибольшее применение в настоящее время имеет сурьма, которая кроме блеска придает серебряному покрытию твердость >1 ГПа и, что очень важно, эта твердость со временем не меняется.

Характерной особенностью современных ванн блестя-

щего серебрения является высокое содержание свободного цианида, в три или четыре раза большее, чем концентрация серебра в ванне (например, в ванне, содержащей 30 г/л серебра, свободного цианида калия должно быть 100—120 г/л). Необходимо перемешивание ванны подвижной катодной штангой. Поверхность анодов должна быть в полтора—два раза больше поверхности загрузки. Чистота анодов имеет здесь огромное значение. Рекомендуется применение материала Ag1 в соответствии со стандартом PN-70/H-82205. Анодный шлам, попадающий в ванну, обуславливает шероховатость покрытия, следовательно необходимы анодные мешки из ткани РСW и постоянная фильтрация ванны.

Наиболее эффективны ванны блестящего серебрения при 18—22 °С. Выше 24 °С блеск покрытий снижается. Плотность тока зависит от вида изделий и, следовательно, она должна выбираться экспериментально. Для ложек и вилок, посеребренных до толщины 30 мкм и больше, средняя плотность тока равна 0,8 А/дм².

Основным условием получения серебряного покрытия с высоким блеском является соответствующая подготовка поверхности изделий перед серебрением. Даже наилучшая ванна не приведет матовую поверхность к высокому гляncу. Тщательная шлифовка и полировка является непременным условием получения хорошего конечного результата. Удаление остатков полировочной пасты, химическое и электролитическое обезжиривание, а также активирование в 10 %-ной серной или соляной кислоте составляют первый этап предварительных операций.

При электролитическом катодном обезжиривании наблюдается явление осаждения на поверхности изделий темного налета трудного для устранения при кислотном активировании. Это является следствием загрязнения обезжиривающей ванны примесными металлами. Удаление темного налета можно производить, включая в конце цикла обезжиривания на несколько секунд анодный цикл.

Латуни, содержащие в качестве легирующей добавки свинец, требуют кратковременного предварительного меднения в цианидной ванне. Это справедливо также и по отношению к изделиям, составленным из нескольких элементов, соединенных припоем олово-свинец, а также к изделиям, подлежащим реставрации, на которых имеются преимущественно остатки не полностью устраненных старых покрытий.

Изделия из коррозионностойкой стали требуют электролитической активации, как это приведено в разделе, относящемся к ванне для предварительной обработки (см. стр. 118).

Большинство изделий, предназначенных для блестящего серебрения, предварительно никелируют в ваннах блестящего никелирования. Температура ванны 55—60 °С, $I=3\div4$ А/дм², $pH=3,5\div4,5$, длительность процесса ~5 мин. Ванну перемешивают подвижной катодной штангой. Сильное перемешивание сжатым воздухом опасно, так как такие изделия, как чайные ложки и небольшие вилки и т. д. падают с подвесок и их трудно потом вылавливать из никелевой ванны.

Никелевые аноды помещают в мешки из ткани РСW и, кроме того, через определенное время ванну необходимо фильтровать через активированный уголь. Другие замечания по технологии никелирования подробно рассмотрены в гл. 4.

Никелированные изделия тщательно промывают и, не допуская большого перерыва, сначала подвергают предварительному серебрению в течение ~10 с, а затем переносят в ванну для блестящего серебрения.

Составление ванны блестящего серебрения. Ванны для блестящего серебрения составляют подобно ваннам для матового серебрения, заботясь о чистоте отдельных компонентов. Особое внимание следует обратить на цианид калия, который для надежности предварительно очищают следующим образом: отвешенное количество цианида калия растворяют в дистиллированной воде из расчета на 1 кг цианида 2 л воды. Для лучшего растворения смесь можно подогреть до 50 °С, но не выше. После полного растворения на 1 кг цианида добавляют 0,4 л 3 %-ного пероксида водорода, хорошо перемешивают, и оставляют до следующего дня. Таким образом очищенный раствор можно применять для составления ванны.

В подавляющем большинстве ванн блестящего серебрения основным компонентом является цианид калия, а в некоторых ваннах применяют комбинацию цианидов калия и натрия, один же цианид натрия не применяется, так как он приводит к сильному пассивированию серебряных анодов.

Для подготовки ванны, содержащей 30 г/л серебра, необходимо ~38 г цианида серебра, при растворении которого в цианиде калия потребуется ~20 г цианида. Сле-

довательно, если в ванне должно быть 30 г/л серебра и свободного цианида калия 120 г/л, то следует растворить 38 г цианида серебра в 140 г цианида калия.

В качестве одного из блескообразователей применяют сурьму, а другого—разные органические соединения, например, турецкое масло.

Комбинирование разных составов блескообразующих добавок в условиях мастерских—очень трудоемкая и дорогая операция, не обеспечивающая желаемых результатов. Надежнее обратиться в Институт точной механики, который располагает проверенными препаратами.

Аноды для серебрения

В соответствии со стандартом PN-73/H-92909 серебряные аноды имеют вид пластин толщиной 5, 8, 10 и 12 мм, шириной 150—300 мм и длиной 300—600 мм, их химический состав соответствует стандарту ПНР PN-70/H-82205, где выделены три марки: Ag1, Ag2 и Ag3.

Нормальная поставка включает аноды марки Ag2, аноды других марок поставляются по обоснованным заявкам. При заказе необходимо пользоваться обозначениями, исключающими недоразумения.

Пример обозначения: серебряный анод Ag2 12××150×300 по PN-73/H-92909.

Потемнение серебряных покрытий

Серебряные или посеребренные изделия с течением времени покрываются темным налетом, ухудшающим наружный вид и электрические свойства. Особенно отчетливо это явление имеет место в случае контакта серебра с атмосферой, загрязненной серой. Поверхность постепенно приобретает цвет от светло-желтого до черного, в результате чего увеличивается электрическое сопротивление и ухудшается паяемость. Это явление можно предупредить следующими способами.

1. Вместо серебра использовать сплавы этого металла с палладием или никелем. Это способ применяется ограниченно, так как легирующие добавки ухудшают электрические свойства или являются очень дорогими, как например, палладий.

2. На поверхности серебра создать тонкие защитные слои химическим или электрохимическим пассивированием.

3. Нанести органические покрытия, например, прозрачные лаки или специальные составы. Лаки являются изоляторами, и, следовательно, их можно использовать в производстве металлической галантереи, значков и т. п. Некогда для этой цели применяли цапонлак, в настоящее время используют преимущественно водорастворимые лаки, по нанесении которых обязательна добавочная термическая обработка.

4. Нанести слой другого металла, например, родия или палладия. Родий — очень дорогой металл и для покрытия его заменяют значительно более дешевым Pd-Ni -сплавом.

Наибольшей популярностью пользуется хромирование — быстро осуществляемый и дешевый процесс. В простом растворе хромового ангидрида ($0,5 \text{ г/л}$). Без наложения тока при $t=95^\circ\text{C}$, $\text{pH}=2,5 \div 5$, $\tau=3 \text{ мин}$. После хромирования, промывки и сушки поверхность приобретает слегка желтоватый оттенок.

Лучшие результаты получаются при электрохимическом хромировании. Ниже приведены примеры ванн, г/л , электрохимического хромирования серебряных покрытий:

Ванна	1	2
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	20	—
K_2CrO_4	20	50
K_2CO_3	—	30

Ванну 1 можно применять для химического ($t=95^\circ\text{C}$, $\tau=3 \text{ мин}$) или электрохимического (температура комнатная, $\tau=3 \text{ мин}$, $J=1 \text{ А/дм}^2$) хромирования.

В ванне 2 процесс длится $\sim 5 \text{ мин}$ при комнатной температуре, $\text{pH}=8 \div 9$, $J=1 \text{ А/дм}^2$.

Хромирование следует проводить сразу же после серебрения. Изделия, вынутые из ванны, промывают в дистиллированной, а затем в проточной воде, на несколько секунд опускают в 3 %-ную уксусную кислоту, снова промывают и переносят к ванне для хромирования, где подвешивают на катоде. Аноды изготавливают из коррозионностойкой стали.

После хромирования изделия промывают в проточной и горячей ($\leq 60^\circ\text{C}$) воде, сушат теплым воздухом. Хромирование предохраняет серебро от потемнения только на определенное время в зависимости от степени загрязненности атмосферы, поэтому также часто

применяют комбинированную обработку, включающую хромирование и лакирование.

Если посеребренная поверхность контактирует с пищевыми продуктами, как например ложки и вилки, то хромирование, а также лакирование запрещено медиками.

Стандарты на серебряные покрытия

С 1 июля 1982 г. введен стандарт PN-81/H-97010 на электролитические серебряные, защитно-декоративные и декоративные покрытия толщиной ≥ 2 мкм, содержащие ≥ 95 % серебра. В нем оговорены покрытия матовые и блестящие — прямо из ванны или полированные механическим способом, оксидированные, хромированные и т. д.

В стандарте приведена таблица минимальных толщин серебряных покрытий в зависимости от условий эксплуатации и рода изделий. Например, на сахарницах и подносах для домашнего обихода достаточно 5-мкм покрытия, минимальная толщина покрытия сахарниц и подносов, предназначенных для использования в ресторанах, равна 20 мкм.

На столовых приборах обязательна гранатура серебрения или масса серебра в граммах (60 или 90) на поверхности в 24 дм², соответствующей средней суммарной поверхности 12 ложек и 12 вилок.

Для гранатуры 60 средняя толщина серебряного покрытия 25 мкм, причем минимальная толщина покрытия в углублениях должна быть 15 мкм, а на выпуклых поверхностях 30 мкм. Соответственно для гранатуры 90 средняя толщина 36 мкм, в углублениях 20 мкм, на выпуклых поверхностях 40 мкм.

Важен пункт 3.7 стандартов, в котором подчеркивается, что электролитические серебряные покрытия должны содержать по крайней мере 95 % серебра. Остальные 5 % могут составлять блескообразующие металлические или органические добавки, улучшающие структуру покрытия, но не влияющие отрицательно на возможность эксплуатации, например, не токсичные. В стандарте содержится и ряд других пунктов, представляющих интерес для специалистов по серебрению. Каждая мастерская, проводящая обслуживание или занимающаяся электролитическим серебрением для отделки собствен-

ной продукции, должна иметь в документации вышеприведенный государственный стандарт.

Получение некоторых соединений серебра в мастерской

Хлорид серебра можно получить из серебряного лома следующим путем. Лом помещают в огнеупорный стеклянный сосуд, например в химический стакан, и заливают концентрированной азотной кислотой (2 см³ кислоты на грамм лома). После легкого подогрева начинается растворение металла, что сопровождается выделением очень вредного коричневого дыма. Эту операцию надо выполнять под хорошо действующей вытяжкой.

Если растворится не весь металл, то необходимо добавить немного азотной кислоты. После растворения серебра получаем раствор нитрата серебра, загрязненного другими металлами.

Каждый литр раствора разбавляют 5 л дистиллированной воды. Из разбавленного раствора осаждают хлорид серебра, вводя малыми порциями соляную кислоту при постоянном перемешивании стеклянной или пластмассовой палочкой.

На дно стакана осаждается бело-сероватый осадок. Из прозрачной жидкости отбирают небольшую пробу, к которой добавляют несколько капель соляной кислоты. Если белый осадок больше не выпадает, то это значит, что реакция осаждения хлорида серебра закончена. Раствор над осадком не представляет ценности, так как он уже не содержит серебра, только нитраты других металлов, в основном меди и никеля, и его осторожно сливают, а осадок многократно промывают дистиллированной водой, применяя декантацию.

Так как хлорид серебра чувствителен к свету, то все операции с ним следует проводить в помещении со слабым освещением. Для хранения хлорида серебра рекомендуются сосуды из темного стекла, в которых это вещество хранится в темном месте. Так как хлорид серебра в сухом состоянии трудно растворим, то его заливают дистиллированной водой на период хранения.

Желая составить ванну для серебрения, хлорид серебра растворяют в избытке цианида калия и в таком растворе уже можно с успехом проводить серебрение.

Некоторые работники старых гальванических мастерских привыкли к хлоридным ваннам, составленным

в собственной мастерской. Они утверждают, что сумеют приготовить из лома серебра лучшую ванну, чем это предполагается в настоящее время. Необходимо уважать эту привязанность к старой традиции и позволять старым ремесленникам готовить ванны из серебряного лома.

Цианид серебра можно получить из нитрата серебра следующим образом. 40 г нитрата серебра растворяют в 10 см³ дистиллированной воды и к этому добавляют 0,25 л раствора, содержащего 15 г чистого цианида калия. В результате этого осаждается белый осадок цианида серебра. Жидкость, находящаяся над осадком, должна быть слегка щелочной, т. е. красная лакмусовая бумажка должна изменить цвет на слабо-голубой. Если это не наступит, то необходимо еще добавлять малыми порциями цианид калия, пока раствор не примет щелочного характера, причем жидкость надо постоянно перемешивать.

Дальнейшим этапом является подкисление раствора чистой азотной кислотой до момента, пока голубая лакмусовая бумажка не примет красный цвет. Так как при этом выделяется определенное количество циановодорода, то подкисление жидкости проводят под хорошо работающей вытяжкой с вентиляцией.

После добавки азотной кислоты жидкость перемешивают стеклянной палочкой, затем отбирают небольшую пробу и проверяют соляной кислотой, содержит ли еще раствор серебро, что проявляется в виде заметного помутнения.

Жидкость над осадком выливают как ненужную, а оставшийся осадок цианида серебра промывают дистиллированной водой, применяя многократную декантацию. Приготовленный таким образом цианид серебра можно использовать для составления ванны для серебрения.

Здесь следует подчеркнуть, что приведенная выше процедура относится к получению цианида серебра из чистого нитрата серебра, а не из полученного в мастерской лома серебра.

Снятие серебряных покрытий

Для удаления серебра с латунных изделий служит раствор, состоящий из 190 см³ серной кислоты и 10 см³ азотной кислоты. Обе кислоты концентрированные. Пе-

ред погружением изделия должны быть совершенно сухими. Раствор нагревают до 80°C .

Вместо смеси обеих кислот можно применять концентрированную серную кислоту с добавкой нитрата натрия (70 г/л) при 80°C .

Со стальных изделий серебро удаляют электролитическим путем в растворе, содержащем цианид натрия (75 г/л) и едкий натр (20 г/л). Изделия навешивают на анод, а в качестве катода служат стальные листы, на которых осаждается серебро, необходимое для получения хлорида серебра. Рабочее напряжение $\sim 4\text{ В}$.

На изделиях из коррозионностойкой стали под слоем серебра обычно находится никелевый подслои, который с трудом растворяется во время анодной обработки в цианидном растворе. Более практично после грубого удаления серебра в растворе для анодной обработки перенести промытые изделия в 50 %-ную азотную кислоту, где наступает полное удаление никеля и остатков серебра. Поверхность коррозионностойкой стали не подвергается при этом никаким изменениям.

ЗОЛОЧЕНИЕ:

Свойства и применение золотых покрытий

Золото отличается высокой стойкостью в кислотах, основаниях и солях. Только немногочисленные химические вещества растворяют золото. К ним принадлежит смесь трех объемных частей соляной кислоты и одной — азотной кислоты (царская водка), а также цианидные растворы, агрессивные в присутствии кислорода. Золото сохраняет свой декоративный вид даже в тяжелых атмосферных условиях.

Когда-то золочением занимались в основном ювелиры для украшения деталей из менее благородных металлов. В настоящее время сильно возросла потребность в функциональных покрытиях, применяемых, в основном, в электронике.

К функциональным покрытиям предъявляют специальные требования в отношении твердости, износостойкости, паяемости и т. д. Вид покрытия не так важен, как при декоративном золочении.

Ванны декоративного золочения

По назначению их можно разделить следующим образом: для цветного золочения, для твердого золочения, для осаждения низкокаратных сплавов золота.

В ваннах для цветного золочения наносят $\leq 0,5$ -мкм слой на галантерейные изделия. В состав этих ванн входит дицианоаурат калия, свободный цианид калия и один или больше металлов, придающих покрытию желаемую окраску. Медь придает покрытию красный оттенок, никель — от бледно-желтого до белого, серебро — от зеленого до белого, кадмий — от желтого до зеленого, олово — от зеленого до белого. Легирующие добавки вводят в ванну в основном в виде цианидов.

Ниже приведены примеры ванн, г/л, для цветного золочения:

Ванна	1	2	3	4	5
KAu(CN)_2	3	2	1,5	1,5	1,5
KCN	5	5	15	15	10
K_2HPO_4	5	15	15	20	15
$\text{K}_2\text{Ni(CN)}_4$	—	1	1	—	—
CuCN	—	3	—	—	2
AgCN	0,4	0,5	—	—	—
Цвет покрытия	Зеленый	Розовый	Белый	Золотой натуральный	Красный

Ванны 1, 2 и 3 цианидные, работают при $\sim 60^\circ\text{C}$, $J=1\div 3$ А/дм², аноды из коррозионностойкой стали.

При цветном золочении золото осаждается на уже нанесенный слой золота за очень малое время (до 15 с). Плотность тока и длительность выбирают экспериментально, для чего необходим большой опыт специалиста-гальваника. Не менее важен и умелый выбор компонента, придающего желаемый цвет. Нередко применяют два и даже три компонента.

Для чисто декоративного золочения дешевой металлической галантерии применяется упрощенная технология, заключающаяся в блестящем никелировании и кратковременном золочении. Толщина слоя никеля для достижения высокой степени блеска достигает 5—10 мкм. Золочение ведут 15 с с анодами из коррозионностойкой стали.

Ванны 4 и 5 предназначены для нанесения очень тонких золотых покрытий. Рабочая температура $60\text{—}65^\circ\text{C}$, напряжение 3—5 В, длительность золочения 10—

30 с. Ванна 4 не содержит легирующих добавок и поэтому она дает покрытия характерного чисто золотого цвета. Ванна 5 предназначена для осаждения цветных покрытий и поэтому должна содержать тетра цианоникелид калия, цианид меди или другой цианид, придающий покрытию цвет. Такие тонкие слои золота необходимо защищать прозрачными бесцветными лаками.

При нанесении тонких слоев золота на блестящем никелевом подслое могут появиться признаки неполного покрытия, вызванные пассивностью никелевого покрытия. Более длительный перерыв между операциями никелирования и золочения приводит к пассивации никелевого покрытия, даже если подвески с никелированными изделиями находятся в воде. Хуже, когда свежесосажденное покрытие пассивировано из-за плохого состояния никелевой ванны, сильно загрязненной продуктами разложения блескообразующих добавок. Необходимо фильтрация через активированный уголь, что, однако, недопонимают гальванотехники.

Не ища причин пассивности никелевых покрытий, необходимо их активировать, подвергая катодной обработке несколько минут в ванне для электрохимического обезжиривания. После тщательной промывки изделий проточной и дистиллированной водой проводят нейтрализацию в 5 %-ной лимонной кислоте, вновь промывают в проточной и дистиллированной водах, после чего завешивают в ванны золочения.

При осаждении покрытий из сплавов в цианидных ваннах следует помнить, что небольшое содержание свободного цианида способствует осаждению тонких слоев, богатых медью и, следовательно, с красным оттенком (это относится, очевидно, к ваннам, содержащим в своем составе соединения меди); перемешивание ванны значительно ускоряет скорость осаждения покрытий и способствует осаждению желтого слоя; очень малые плотности тока способствуют осаждению самого золота (желая получить совместное осаждение легирующих добавок, необходимо увеличить плотность тока); цвет никелевого подслоя, применяемого, как правило, перед осаждением $< 0,075$ -мкм слоя золота влияет на конечный суммарный цвет.

Составление цианидных ванн. Цианидные ванны готовят, растворяя в дистиллированной воде дицианоаурат калия и остальные компоненты.

Дицианоаурат можно получить в мастерской из металлургического лома золота следующим образом.

Чистое золото, порезанное на мелкие кусочки, заливают в фарфоровой чаше смесью концентрированных кислот: (на 1 г золота 10 см³ соляной и 3 см³ азотной). Чашу нагревают под вытяжкой на слое песка, насыпанного в коробку из стального листа, нагреваемую газом или электрическим током. После полного растворения золота и окончания выделения дыма (оксида азота) нагрев замедляют при непрерывном перемешивании стеклянной палочкой, пока жидкость не примет консистенции сиропа. После охлаждения полученного таким образом хлорида золота, его растворяют в горячей дистиллированной воде и на каждый грамм хлорида добавляют 5—10 см³ 25 %-ного раствора аммиака. Всю смесь нагревают до кипения при непрерывном перемешивании, причем на дно сосуда осаждается осадок, называемый фульминатом золота. Фильтрат отделяют с помощью фильтровальной бумаги, промывают несколько раз горячей дистиллированной водой и еще влажным растворяют в цианиде калия. Растворение фульмината производят в вытяжном шкафу. Нельзя допускать высыхания фульмината золота, который в сухом состоянии является взрывчатым веществом.

В подготовленном таким образом растворе золото находится в виде дицианоаурата калия. Если для получения дицианоаурата взято, например, 5 г золота, то будет получено 7,5 г цианоаурата калия (или, точнее, за вычетом потерь — 7 г).

Слабокислые ванны не содержат свободных цианидов и не требуют таких высоких температур как цианидные и, следовательно, они более безвредны.

Наиболее распространены слабокислые цитратные ванны с добавками кобальта или никеля. Ниже приведены примеры составов, г/л, таких ванн:

Ванна	1	2	3
Дицианоаурат калия	8—12	7—10	6—8
Цитрат кобальта	0.8—1.0	1—3	—
Лимонная кислота	60—80	20—30	120
Цитрат калия	—	70	—
Цитрат никеля	—	—	2,5
Добавка, снижающая внутренние напряжения	—	15	—

Ванна 1 — типичный состав, в котором при 20—40 °С, $J \approx 0,5$ А/дм² и $pH = 4,2 \div 4,8$ получают довольно блестя-

щие покрытия повышенной твердости. Для регулировки pH применяют лимонную кислоту и едкое кали.

Ванна 2 хорошо пригодна для обработки изделий на подвесках и во вращающихся установках. При $35^{\circ}C$ приемлемы $I=1\div 1,5$ А/дм², $pH\approx 4$.

Ванна 3 — слабокислая, содержащая никель в качестве блескообразователя и повышающей твердость покрытий добавки, используется в широком диапазоне $20\text{—}40^{\circ}C$ при $pH\approx 4,5$. Рецептúra дает большое содержание лимонной кислоты, и поэтому необходимо довольно много едкого кали для доведения pH до необходимого значения.

Приготовление слабокислых ванн. Лимонную кислоту и, если рецепт предусматривает, цитрат калия растворяют в дистиллированной воде и постепенно доводят раствор едкого кали до $pH=4,5\div 5,0$. После добавки дицианоаурата калия основная ванна уже готова. Эти операции надо проводить под вытяжным зонтом с хорошей вентиляцией.

Следующим шагом является приготовление цитрата кобальта или никеля. Сначала растворяют сульфат кобальта или никеля в дистиллированной воде и осаждают едким кали гидрооксиды этих металлов. После отфильтровывания этих металлов и промывки дистиллированной водой осадок растворяют в лимонной кислоте. Таким способом получают запасные растворы, используемые в качестве добавки к свежеприготовленным растворам, а также для долива при дальнейшей эксплуатации ванны. Для примера приведем приготовление цитрата кобальта. В сульфате кобальта $CoSO_4\cdot 7H_2O$ содержится 21 % Co (т.е., если мы возьмем 100 г сульфата кобальта, то это будет равнозначно 21 г кобальта). После осаждения гидроксида и растворения в лимонной кислоте получаем определенное количество раствора, после дополнения которого до 1 л получаем запасной раствор, содержащий 21 г/л кобальта; учитывая потери, можно принять, что в растворе будет 20 г/л кобальта.

Если рецептúra предусматривает, например, содержание кобальта 1 г/л, то при составлении свежей ванны необходимо взять 50 см³ запасного раствора на каждый литр ванны. Добавка запасного раствора не должна заметно влиять на pH ванны и, следовательно, целесообразно доводить pH запасного раствора до $4\text{—}4,5$ посредством лимонной кислоты или едкого кали. С течением

времени ванна обедняется блескообразователем, что видно без анализа. Следовательно, необходимо добавить запасной раствор ($\sim 10 \text{ см}^3/\text{л}$) и, если это не принесет желаемого результата, то снова дополнить ванну запасным раствором.

Слабокислые ванны часто применяют из-за легкости их обслуживания и высокого качества покрытий. При производстве ювелирных изделий и часов охотно применяют покрытия с большими твердостью и износостойкостью приобретающие интенсивный золотой цвет после кратковременной выдержки в дистиллированной воде. Если речь идет о специальных цветовых эффектах, то следует произвести добавочную обработку в ваннах для цветного золочения.

Высокой ценой золота обуславливается применение покрытий из сплавов с меньшим содержанием золота и добавками более дешевых металлов, таких как серебро, медь, кадмий и т. д. Такие покрытия называются низкокаратными.

Золотые покрытия высокой чистоты соответствуют 24-каратам. Соответственно 12-каратные покрытия содержат 50 % золота, 16-каратные — 66 %, 18-каратные — 75 % и т. д.

Низкокаратные покрытия

Ниже приведены примеры составов, г/л, ванн для осаждения низкокаратных покрытий:

Ванна	1	2
$\text{KAu}(\text{CN})_2$. . .	12	2,5
AgCN	2,5	0,04
KCN	103	15
K_2CO_3	20	—
CuCN	—	25
$\text{Cd}(\text{CN})_2$. . .	—	0,2

В ванне 1 получаем 18-каратные покрытия зелено-желтого цвета, а в ванне 2 — 16-каратные покрытия розового цвета.

Понятно, что низкокаратные покрытия не имеют такой большой коррозионной стойкости, как чистое золото и, поэтому существует технология, заключающаяся в нанесении на низкокаратные покрытия добавочного слоя твердого золота, получаемого в слабокислой ванне. Возможно и цветное золочение.

Определенно ни одного работника мастерской заин-

интересует материальная сторона золочения, т. е. расход золота на единицу поверхности. Ниже приведена зависимость от толщины покрытия массы золота (плотностью $19,322 \text{ г/см}^3$), осажденного на поверхности площадью 1-дм^2 :

S , мкм . . .	0,05	0,1	0,3	0,5	0,7
m_{Au} , мг . . .	9,66	19,32	57,96	96,6	135,24

Продолжение

S , мкм . . .	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
m_{Au} , мг . . .	193,2	386,4	579,6	772,8	966

Более дешевые изделия покрывают в основном блестящим никелем, на который наносят тонкий ($\sim 0,1\text{-мкм}$) слой золота.

Если золотят броши с поверхностью 10 см^2 , каждая, то для 100 брошей поверхностью 10 дм^2 при толщине слоя $0,1 \text{ мкм}$ расход золота составит $193,2 \text{ мг}$, или $\sim 0,2 \text{ г}$. При расчете стойкости золочения следует учесть потери золота, вызванные его осаждением на закрепляющей проволоке и уносом электролита из ванны с деталями. Отметим, что учитывая очень высокую стоимость золота, следует установить несколько промывочных ванн с дистиллированной водой, которой пополняют потери раствора в рабочей ванне. Можно сделать вывод о том, какую экономию дает применение низкокаратных покрытий. Так, например, покрытие из сплава $75 \text{ Au}—25 \text{ Ag}$, имеет плотность $\sim 16 \text{ г/см}^3$, значительно меньшую, чем чистого золота. При крупносерийном производстве это дает заметную годовую экономию.

Нередко пытаются организовать золочение в малой мастерской в примитивных условиях, далеко отступающих от требований по технике безопасности. Представляют себе это в виде малого цеха, оборудованного несколькими ваннами и выпрямителями для зарядки аккумуляторов.

Первой серьезной проблемой является приготовление ванны золочения, основным компонентом которой является дицианоаурат калия, приобрести который непросто. Перед золочением необходима тщательная очистка поверхности изделия, в частности очень старым, но эффективным способом: используя порошок пемзы. Для активации поверхности необходим раствор кислоты, напри-

мер, 10 %-ный H_2SO_4 . Желательно предварительное меднение нескольких минут в цианидной ванне (в особенности, если производится пайка сплавом олова со свинцом) затем кратковременное никелирование в ванне с блескообразователями и золочение до заданного цвета. Перед цветным золочением рекомендуется золочение в слабокислой ванне, а в качестве окончательной операции — тонкое цветное золочение.

Таким образом, необходим ряд технологических операций с использованием разных ванн, в том числе некоторых очень токсичных. Выполнение этих операций в жилом помещении недопустимо.

Состав вышеупомянутых ванн для низкокаратного золочения относительно прост. Специализированными фирмами в производимые ими препараты вводятся специальные добавки, способствующие образованию у покрытий блеска.

Снятие золотых покрытий

Удаление золотого покрытия затруднено из-за малой активности золота. Тонкие слои можно удалять с поверхности сплавов меди в 10 %-ном NaCN с добавкой пергидроля ($100 \text{ см}^3/\text{л}$). Сосуд с этим раствором с целью охлаждения следует помещать в ванне с проточной водой. Не рекомендуется одновременно погружать большое количество изделий, так как большая активная поверхность обуславливает очень сильную реакцию. Раствор неустойчив и рекомендуется лишь для одноразового употребления.

Для электролитического удаления золотых покрытий применяют концентрированную серную кислоту при $t < 35^\circ\text{C}$ (покрытие удаляют анодным методом при напряжении 4 В, катодами служат свинцовые пластины); цианид натрия (90 г/л) и едкий натр (15 г/л) при комнатной температуре (покрытие удаляют анодным методом при напряжении 6 В, катоды стальные).

Утилизация золота из загрязненных или истощенных ванн

В ванну погружают две пластины из коррозионностойкой стали поверхностью $\sim 0,5 \text{ дм}^2$ на литр ванны каждая. Через ванну пропускают постоянный ток плотностью $\sim 0,2 \text{ А/дм}^2$. Желательно ванну перемешивать и нагревать. На пластине-катоде оседает слой золота с возмож-

ными загрязнениями. В зависимости от содержания золота в ванне эта операция может длиться от полутора до нескольких десятков часов. Через определенное время катодную пластину следует вынимать из ванны, промывать дистиллированной водой, сушить, а осажденное золото соскоблить на чистую бумагу.

Не следует оставлять обесточенные катодные пластины в ванне, так как это приводит к химическому растворению золота. Если перерыв в подаче неизбежен, то на это время катодную пластину необходимо вынуть из ванны и промыть дистиллированной водой.

Полученное таким путем золото можно использовать для составления новой ванны, растворяя его в царской водке, как это описано в разделе, посвященном составлению ванны для золочения, причем возможное загрязнение ванны примесными металлами вообще не препятствует этому. Однако, если окажется, что эти загрязнения вредны, то такую ванну можно использовать с пользой, добавляя ее понемногу в эксплуатируемую ванну.

Глава 9

ПОКРЫТИЕ СПЛАВАМИ

Общие сведения

Электролитические покрытия сплавами до недавнего времени были незначительным дополнением основных гальванических процессов. В настоящее время ситуация резко изменилась, так как возросла потребность в сплавах со специальными свойствами. Сплавы, полученные электролитическим путем, имеют, как правило, другие физические свойства по сравнению со сплавами того же состава, но полученными металлургическим путем.

Вообще осаждение сплавов — довольно сложный процесс, требующий большого опыта работников. Желая получить воспроизводимые результаты, необходимо соблюдать состав ванны и условия осаждения со всей скрупулезностью.

ЛАТУНИРОВАНИЕ:

Свойства и применение латунных покрытий

Основными составляющими латуни являются медь и цинк в разных сочетаниях, но в принципе превалирует

медь. Типичная латунь, содержащая ~60 % Cu, имеет золотистый цвет. Полированные латунные покрытия украшают изделия, благодаря чему используются для отделки галантереи, окантовки мебели, конторского оборудования и т. д.

Широкую популярность в последнее время получило латунирование на основе блестящего никеля. Тонкий слой латуни сохраняет блеск никеля, благодаря чему достигается эффект блестящей латуни.

Ванны латунирования

Ниже приведены примеры составов, г/л, ванн латунирования:

Ванна	1	2	3
CuCN	30—35	23—26	15—20
Zn(CN) ₂	8—12	8—10	80—85
NaCN (своб.)	20—25	15—20	30—35
Na ₂ CO ₃	6—8	10—20	—
NaHCO ₃	8—12	—	—
NH ₄ OH	3—5	—	—
NaOH	—	—	50—60
Na ₂ SO ₃	—	—	0,4—0,5
NH ₄ F	—	2—5	—

Ванна 1 универсальна. Она рекомендуется для обработки на подвесках и во вращающихся установках. Для нанесения тонких слоев, например, перед никелированием, можно применять разбавленную ванну с сохранением указанных пропорций. Температура ванны 25—35 °С, плотность тока 0,3—0,5 А/дм², аноды из латуни марки М70. Часто к ванне добавляют триоксид мышьяка, действующий как блескообразователь. Концентрация оксида мышьяка не должна превышать 0,01 г/л, его избыток отрицательно влияет на работу анодов и внешний вид покрытий. Перед введением в ванну он растворяется в едком натре. Положительно влияет на работу ванны для латунирования фенол (0,3—0,45 г/л).

Ванну 2 применяют для декоративного латунирования с подслоем блестящего никеля при 20—27 °С, плотности тока 2 А/дм²; аноды латунные марки М70.

Изделия с нанесенным 10-мкм слоем никеля латируют ~1 мин, в ванне 2, причем латунное покрытие должно получиться с блеском никеля. После латунирования необходима очень тщательная промывка в горячей и холодной воде попеременно несколько раз, а затем их пассивируют 10 с в растворе, содержащем хромовый ангид-

рид (3 г/л), концентрированную азотную кислоту (1 см³/л) и оксид цинка (0,8 г/л) при комнатной температуре. После промывки изделия нужно сразу же сушить сжатым воздухом или в сушилке. Можно также воспользоваться старым, но хорошим методом сушки в опилках. С целью сохранения декоративного вида латунных покрытий их лакируют методом погружения или напыления прозрачных, бесцветных цапон лаков.

Ванна 3 служит для образования так называемой белой латуни, имеющей определенные декоративные достоинства. Температура ванны 25—40 °С, плотность тока 1 А/дм², аноды латунные марки М70. Покрытия можно осаждать на блестящем никеле, так как это приведено для ванны № 2. Для получения покрытия цвета томпака используют ванну 1, добавляя меньше цианида цинка. Экспериментально устанавливают условия осаждения покрытий, имитирующих золото, для декоративной отделки дешевой металлической галантереи.

С целью улучшить работу ванн, полученных из цианидов меди и цинка, необходимо повысить температуру до 40—50 °С и проводить перемешивание подвижной катодной штангой. Неизбежно также повышение концентрации составляющих, в основном, меди.

Статьи о бесцианидных ваннах для латунирования иногда появляются в специальной литературе, однако, это лишь отчеты о лабораторных исследованиях.

Составление цианидных ванн. Запасную промытую ванну заполняют на $\sim 2/3$ водой и после ее нагрева до 60 °С растворяют в ней цианид натрия. Добавив затем цианиды меди и цинка, раствор перемешивают до их полного растворения. После остывания раствора в него добавляют остальные компоненты и оставляют ванну на сутки, а затем отфильтровывают раствор в рабочую ванну и дополняют до нормы. Емкости с раствором для цианидного латунирования должны быть облицованы твердой резиной или пластмассой РСВ.

Эксплуатация ванн латунирования. В связи с тем, что ванна содержит два металлических компонента, ее эксплуатация связана с определенными трудностями. Определенные указания дают визуальное наблюдение ванны и покрытий. Сильное газовыделение на поверхности изделий, находящихся в ванне, свидетельствует об избыточной концентрации свободного цианида. В крайних случаях может произойти полная задержка осаждения покры-

тия. В этом случае может помочь добавка, малыми порциями, цианидов обоих металлов.

Аноды покрываются бело-зеленым шламом, если содержание свободного цианида очень мало. При этом следует добавить цианид натрия (3 г/л), а если не поможет, повторить добавку.

Когда содержание свободного цианида соответствует рецептуре, а скорость осаждения покрытия недостаточна, это свидетельствует об очень малом содержании металла в ванне; тогда отливают часть раствора ванны в малую ванну, добавляют цианиды: натрия (6 г/л), меди (4 г/л) и цинка (2 г/л). После полного растворения этих добавок раствор отфильтровывают в рабочую ванну.

Наибольшие трудности возникают при получении покрытия требуемого цвета, для чего необходима высокая квалификация обслуживающего персонала ванн. Отметим, что красный цвет покрытия может быть вызван очень малой плотностью тока, очень высокой температурой ванны и избыточной концентрацией меди в ванне; светло-желтый цвет покрытия может быть вызван низкой температурой ванны, очень высокой плотностью тока и большой концентрацией цинка в ванне.

В ванне, эксплуатируемой многие месяцы, постепен-

ТАБЛИЦА 15

ЗАВИСИМОСТЬ ТОЛЩИНЫ ПОКРЫТИЯ ОТ ВРЕМЕНИ ОСАЖДЕНИЯ И ПЛОТНОСТИ ТОКА В ЦИАНИДНОЙ ВАННЕ ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ ПОКРЫТИЯ, СОДЕРЖАЩИХ 70 % Cu И 30 % Zn, ПЛОТНОСТЬЮ 8,4 г/см³ С ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ЭКВИВАЛЕНТОМ 1,85 г/(А·ч)

τ, мин	S, мкм, при J, А/дм²			τ, мин	S, мкм, при J, А/дм²		
	1	2	3		1	2	3
1	0,13	0,31	0,62	14	1,82	4,34	8,68
2	0,26	0,62	1,24	16	2,08	4,96	9,92
3	0,39	0,93	1,86	18	2,34	5,58	11,16
4	0,52	1,24	2,48	20	2,60	6,20	12,40
5	0,65	1,55	3,10	30	3,90	9,30	18,60
6	0,78	1,86	3,72	40	5,20	12,40	24,80
7	0,91	2,17	4,34	50	6,50	15,50	31,00
8	1,04	2,48	4,96	60	7,80	18,60	37,20
9	1,17	2,79	5,58	80	10,40	24,80	49,60
10	1,30	3,10	6,20	100	13,00	31,00	62,00
12	1,56	3,72	7,44				

Примечание. Для 0,5 А/дм² принят катодный выход по току 70 % при 24 °С, для 1 А/дм² и 2 А/дм² — 85 % при 50 °С.

но накапливаются карбонаты, кристаллы которых оседают на анодах и стенках ванны. Избыток карбонатов удаляют методом охлаждения ванны до $t \approx 0^\circ \text{C}$.

Если аноды покрываются белой коркой, то необходимо в ванну добавить хлорид аммония (1,5—2,0 г/л). Шероховатость покрытий свидетельствует о загрязнении ванны механическими частицами. Это признак необходимости фильтрации ванны.

В табл. 15 приведены толщины латунных покрытий в зависимости от параметров осаждения. При декоративном латунировании в ванне № 2 предусмотрена плотность тока 2 А/дм^2 при длительности процесса ~ 1 мин. В этих условиях должно быть получено покрытие толщиной $\sim 0,5$ мкм.

Аноды для латунирования

В соответствии со стандартом PN-73/H-92915 для латунирования производятся аноды марок М63, М65 и М70, химический состав которых регламентирован в государственном стандарте PN-67/H-87025. Поставляют их в виде катаных пластин толщиной 5—12 мм, шириной 100—300 мм и длиной 300—800 мм. В заказах на аноды следует указать марку и размеры, например: анод латунный М70 $12 \times 200 \times 400$ в соответствии со стандартом PN-73/H-92915.

БРОНЗИРОВАНИЕ:

Электролитические бронзовые покрытия, содержащие 10—15 % олова, красивого желто-золотистого цвета рекомендуется для декоративной отделки настольных ламп, металлической галантереи, мебельной окантовки, оборудования бюро и т. д.

Покрытия >20 % Sn похожи не на бронзу, а скорее, на серебро. Сплав, содержащий 45 % Sn, называется белая бронза.

В технике электролитическая бронза применяется для защиты некоторых гидравлических деталей и при изготовлении подшипников скольжения. На стальные детали, подвергаемые длительному воздействию горячей воды, наносят бронзовые покрытия толщиной ~ 40 мкм.

Ванны бронзирования

Ниже приведены примеры составов, г/л, ванн для бронзирования:

Ванна	1	2
CuCN	35—40	14—21
Na ₂ Sn(OH) ₆	30—35	100—120
NaCN (своб.)	20—25	10—15
NaOH	8—12	25—30

Ванна 1 работает при 60—70 °С, $I=2\div 4$ А/дм². Желательно перемешивание подвижной катодной штангой.

Аноды могут быть бронзовыми, медными или смешанными. Бронзовые аноды склонны к пассивации при $J_a > 1$ А/дм². Определенное улучшение анодного процесса достигается добавкой в ванну натрийкалиевого тартрата (~50 г/л). Смешанные аноды требуют отдельных цепей для меди и олова, что хорошо в лабораторных условиях, но очень сложно в гальванических цехах промышленных предприятий.

На практике применяют, в основном, медные аноды. Потерю олова восполняют добавкой цианида натрия, принимая, что расход цианида достигает 500 г на 1000 ч. Опытный гальванотехник руководствуется в основном наружным видом покрытия.

Белая бронза сходна с серебром и не темнеет в атмосфере, загрязненной серой. Большая твердость этого сплава значительно повышает сопротивление покрытий истиранию, которые наносятся с целью декоративной отделки дешевых ювелирных изделий и металлической галантереи.

Составление ванны для бронзирования. В запасную ванну вливают около $\frac{2}{3}$ воды необходимой для составления ванны и сначала растворяют едкий натр.

К теплomu раствору при непрерывном помешивании добавляют цианид натрия, затем цианид меди.

После полного растворения этих составляющих добавляют порциями станнат натрия и тщательно перемешивают. Если рецептура предусматривает еще и другие компоненты, то их добавляют в конце.

На дне ванны остается нерастворимый осадок в виде белого шлама. Ванну осторожно деканируют в рабочую ванну и доливают до нормы водой. Рекомендуются предварительная проработка ванны в течение нескольких часов со стальными катодами. В течение определенного времени применяют медные аноды, после выемки которых на пару часов подвешивают оловянные аноды и регулируют ток до получения золотистого налета на поверхности анодов.

Эксплуатация ванн бронзирования. Эксплуатация

ванн бронзирования также не проста, как и других ванн для нанесения покрытий из сплавов, тем более, что анодный процесс еще более сложен, чем при латунировании.

При функциональном бронзировании цвет покрытия не имеет большого значения, однако при декоративном бронзировании он должен быть согласован с требованиями заказчика. В соответствии с общими рекомендациями: повышение температуры способствует осаждению покрытий, обогащенных оловом; большое содержание цианидов и малая концентрация щелочи приводит к осаждению слоев, богатых медью; нормальная работа ванны зависит как от содержания металла, так и от концентрации свободного цианида и щелочи.

С целью придания покрытиям золотого цвета следует сузить рабочую температуру до 68—71 °С и экспериментально подобрать остальные параметры процесса.

Вообще можно утверждать, что выбор оптимальных условий бронзирования зависит, в основном, от опыта гальванотехника, а все теоретические рекомендации не являются решающими.

ПОКРЫТИЕ ЖЕЛЕЗОНИКЕЛЕВЫМ СПЛАВОМ

Это довольно новый метод, завершение усилий по снижению стоимости защитных декоративных покрытий.

На первый взгляд это необычно, если учитывать вредность железа, загрязняющего никелевые ванны, однако в новых разработках концентрация железа во много раз больше и этот металл в рассматриваемом случае не вреден, а является специально введенной в ванну легирующей добавкой. Это вытекает из работ, выполненных в лабораториях ряда фирм и институтов.

Нанесение покрытий из никельжелезных сплавов уже известно в течение многих лет, но оно относилось к чисто функциональным покрытиям со специальными магнитными свойствами.

Блестящие никельжелезные покрытия, которые должны заменить блестящий никель, являются новыми и, как каждая новинка, они находятся под бдительным наблюдением.

Основной химический состав ванны для легированного покрытия напоминает состав ванны для блестящего никелирования и, следовательно, включает сульфат никеля, хлорид никеля и борную кислоту. Железо в ванну

вводят в виде сульфата, а стабилизирующие и блескообразующие добавки преимущественно запатентованы. Ниже приведен пример ванны для легированного покрытия, взятый из специальной литературы, (г/л): $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (70—75), $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (70—75), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (10—20), H_3BO_3 (30—40), $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (30—45), сахарин (3), трисульфатфталиновая кислота (1), 1,4-бутиндиол (0,4). Температура ванны 60—65 °C, $\text{pH} = 2,5 \div 3,2$, $I = 4 \div 5 \text{ A/дм}^2$.

Трудно поддерживать pH в заданных пределах, так как при очень высокой величине pH ухудшается стабильность ванны. При $t < 60^\circ\text{C}$ ухудшается блеск покрытия.

Аноды никелевые и железные

В промышленных условиях применяют титановые отдельные корзины для никеля и железа. Эти корзины наполняют кубиками из никеля и армко-железа. Поверхность никелевых анодов должна быть почти в восемь раз больше железных. В малых мастерских можно обойтись без титановых корзин, вешая никелевые и железные листы в анодных мешках.

Армко-железо не является легко доступным материалом, а применение широко распространенных сталей приводило бы к быстрому загрязнению ванны, следовательно, можно ограничиться одними никелевыми анодами, а ванну дополнять железом, добавляя через определенное время раствор сульфата железа.

По декоративной функции покрытия никельжелезным сплавом могут полностью заменить блестящий никель и, кроме того, на них можно более легко наносить декоративное хромовое покрытие, чем никелевое.

В промышленных условиях применяют легированные покрытия, содержащие до 30 % железа, что дает заметную экономию материалов. Особенностью является зависимость содержания железа от способа перемешивания, что используется на практике для регулирования химического состава покрытия.

Самые богатые железом покрытия получают при сильном перемешивании воздухом, самые бедные — в ваннах без перемешивания. Это можно использовать для нанесения двойных легированных никельжелезных покрытий таким образом, что сначала наносят покрытие при сильном перемешивании ванны, а затем прекращают перемешивание и осаждают покрытие несколько минут.

Таким путем в одной и той же ванне получают два слоя разных химических составов: с большим и меньшим содержанием железа. Такая комбинация может быть полезной для повышения коррозионной стойкости легированных никельжелезных покрытий.

Из обширных коррозионных исследований вытекает, что никельжелезные покрытия не уступают никелевым, если не применять значительно обогащенных железом слоев. Иногда наблюдаемые продукты коррозии коричневого цвета не являются признаком коррозии основного металла, а лишь самого легированного покрытия.

Как и при блестящем никеле рекомендуется добавочная защита никельжелезных покрытий хромом.

Рентабельность применения легированных покрытий вместо блестящего никеля — предмет дискуссионный. В малых мастерских, где осуществляют традиционно блестящее никелирование в ванне КГ-67, переход на другую ванну с надеждой сэкономить определенное количество никеля не очень привлекателен. Если кто-то придет к выводу, о целесообразности этого перехода, он должен связаться с Институтом точной механики, где получит информацию, а также сведения о стабилизирующих и блескообразующих добавках.

Глава 10

АНОДИРОВАНИЕ

АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Общие сведения

Анодирование алюминиевых сплавов, часто называемое работниками гальванических мастерских элоксацией, заключается в образовании оксидного слоя на поверхности изделий из алюминиевых сплавов.

Алюминий покрывается оксидным слоем даже без специальных технологических приемов, под влиянием кислорода, содержащегося в атмосфере, но толщина этого слоя настолько мала, что практическое использование этого явления мало правдоподобно.

В ванне, содержащей разбавленную серную кислоту, можно образовать под воздействием тока оксидные пленки толщиной от нескольких до десятков микрон, что используется практически в очень широких пределах.

Анодные покрытия значительно тверже алюминиевой

подложки и, поэтому они имеют более высокое сопротивление абразивному износу. Благодаря пористой структуре они легко впитывают органические красители, что используется для декоративной отделки алюминиевых изделий.

Ванны анодирования

Простая и дешевая ванна анодирования содержит ~200 г/л серной кислоты марки KtI в соответствии со стандартом РН-76/С-84051. Следует помнить об инструкциях по технике безопасности и серную кислоту доливать малыми порциями в воду при постоянном перемешивании с тем, чтобы температура не превышала 50 °С.

Ванна должна иметь облицовку из пластмассы РСW. Некоторые применяют облицовку из свинца, что однако невыгодно с точки зрения возможности образования блуждающих токов.

Токовые шины из алюминия соединяют с источником постоянного тока, чтобы средняя штанга, предназначенная для навешивания алюминиевых изделий, была соединена с положительным полюсом, а две боковые штанги, на которых навешивают свинцовые электроды, были соединены с отрицательным полюсом источника тока.

Параметры анодирования

Оксидные окрашивающие пленки образуются обычно при 20 °С. В случае техники чистого алюминия и сплавов РА2 и РА4 температуру можно повысить до 23—24 °С, а для дюралевых сплавов, таких как РА6 и РА7, следует ограничиться 18—20 °С.

Так как при анодировании напряжение превышает 10 В, то образуется дополнительное количество тепла и возникает опасность перегрева ванны. Таким образом может возникнуть необходимость в охлаждении ванны холодной водой, пропускаемой через свинцовые змеевики, установленные в ванне.

Большое значение имеет интенсивное перемешивание сжатым воздухом через масляный фильтр. Масло, попадающее в ванну, может образовать язвы на поверхности анодируемых изделий.

Плотность тока при 10—15 В достигает 1—1,5 А/дм². Для сплавов с большим содержанием кремния, а к таким принадлежат отливки, полученные под давлением, рабочее напряжение достигает 20—25 В.

Изделия, предназначенные для окрашивания в черный цвет, требуют толстого оксидного слоя, для чего необходимо соответственно длительное время анодирования, достигающее 1 ч для технически чистого алюминия и сплавов РА2 и РА4; для дюрала РА6 и РА7 достаточно 40 мин. При окрашивании в светлый цвет можно довольствоваться несколькими минутами.

Следует помнить, что свежеприготовленная ванна для анодирования действует очень агрессивно и поэтому рекомендуется добавка старой ванны в количестве около 5 л на каждые 100 л свежей ванны. Вместо старой ванны можно добавлять сульфат алюминия ~ 20 г/л.

Существуют способы повышения допустимой температуры ванны до 30°C путем добавления щевелевой кислоты ~ 50 г/л. Таким образом в модифицированной ванне получают гладкие покрытия и менее пористые, чем в одной лишь серной кислоте, что однако несколько снижает способность поглощения органических красителей. Поэтому перед изменением состава ванны следует проверить в небольшой ванночке пригодность новой ванны к образованию покрытий, склонных к окрашиванию в необходимый цвет. Это в особенности важно при окрашивании в черный цвет.

Подвески для анодирования

Подвески для крепления изделий, подвергаемых анодированию, изготавливают из алюминиевых сплавов. Теоретически подвеска должна быть из такого же материала, как и изделие, закрепляемое на ней, однако выполнение этого условия в большинстве случаев невозможно.

Часто применяемыми материалами для изготовления подвесок являются дюралевые сплавы. Это связано с их полезными механическими свойствами, однако высокое содержание в дюрале меди вызывает явление избыточной плотности тока в подвеске, что вредно для самих изготавливаемых изделий. Хорошим и универсальным материалом для подвесок является сплав РА4.

Так как подвески во время анодирования покрываются изоляционным слоем, то его необходимо после каждого процесса анодирования устранять в горячем растворе, содержащем фосфорную кислоту плотностью 1,7, $37\text{ см}^3/\text{л}$ и хромовый ангидрид ~ 20 г/л. Температура раствора достигает $\sim 90^\circ\text{C}$, время для удаления анодного покрытия от нескольких до полутора десятков секунд,

что зависит от толщины оксидной пленки. Этот раствор не действует на алюминиевую подложку.

Эксплуатация титановых подвесок не создает таких затруднений как алюминиевых, так как они не требуют очистки каждый раз после анодирования, однако титан во много раз дороже и имеет плохую электропроводность.

Способ крепления изделий на подвесках имеет существенное значение. Свободная навеска на проволоке и плечах подвески не допускается, так как уже в начале анодирования на ней образуется изоляционный оксидный слой и далее уже анодируется лишь сама подвеска. В местах контакта изделия с подвесками должен быть обеспечен сильный прижим. В этом месте не образуется оксидный слой, то после окрашивания может возникнуть меньший или больший бесцветный след, отрицательно влияющий на внешний вид изделия. Место контакта должно быть выбрано так, чтобы оно не влияло отрицательно на декоративные достоинства анодированных и окрашиваемых изделий.

Подготовка поверхности перед анодированием

Химическое и электролитическое обезжиривание проводят в соответствии с рекомендациями, приведенными в гл. 2. Такие украшения как цепочки, броши, кулоны, составляющие так называемую искусственную бижутерию анодируют электролитически или химически. Для массовой полировки мелочи применяют химическую полировку в одной из ванн «Alupol», г/л:

Ванна	Alupol	Alupol	Alupol
	4	5	1
H ₃ PO ₄ (ρ=1,7 г/см ³)	530	775	—
HNO ₃ (ρ=1,42 г/см ³)	45	60	—
H ₂ SO ₄ (ρ=1,84 г/см ³)	416	155	—
Cu(NO ₃) ₂	5	5	3
H ₃ BO ₃	4	5	—
NaOH	—	—	250
NaNO ₃	—	—	220
NaNO ₂	—	—	180
Na ₃ PO ₄	—	—	150
H ₂ O	—	—	200

Это — давно известные составы. Их недостаток — очень высокая (>100°C) температура и необходимость применения фосфорной кислоты, которую не всегда легко приобрести.

Ванны для химической полировки изготавливают из кислотоупорной стали и здесь часто дает себя знать неумение сварщика, приводящее к преждевременному вытеканию раствора ванны.

Во время $\sim 0,5$ -мин полирования выделяются очень вредные для человеческого организма оксиды азота, таким образом ванна должна быть установлена под хорошо работающей вытяжкой.

Качество полированной поверхности зависит прежде всего от марки алюминия. Чем меньше загрязнений в материале, тем лучше результаты. Хорошо полируется технически чистый алюминий и сплавы, содержащие кроме алюминия 1—2 % магния.

Изделия, предназначенные для полирования, подвешенные на крюках или помещенные в перфорированные корзины из кислотостойкой стали, погружают в горячий раствор. Для лучшего протекания полирования необходимо изделия встряхивать. Хорошие результаты получают при повторении операции полировки несколько раз, что проводится таким образом, что вынутые из ванны изделия погружают в азотную кислоту, разбавленную водой в отношении 1:1, и снова подвергают полированию.

После окончания полирования изделия необходимо очень тщательно промыть в проточной воде, так как остатки раствора ванны, оставшиеся на поверхности изделий, могут привести к образованию пятен.

Ванна для полирования со временем истощается, что видно по слабому эффекту полирования. Регенерация ванны заключается в добавлении азотной и борной кислоты. Потери вследствие испарения и уноса электролита из ванны с деталями компенсируют свежим раствором. Через определенное время отработанную ванну сливают до осадка, остающегося на дне, и используют для предварительной полировки, а в освободившейся ванне готовят новый раствор.

Ванну «Alupoll» получают из сильно щелочных и окисляющих соединений. Температура ванны 140°C . Из-за большой концентрации щелочи раствор довольно сильно влияет на алюминиевые изделия. Эффект полирования не столь высокий, как в кислых ваннах; одним из преимуществ ванны «Alupoll» является возможность обойтись без фосфорной кислоты.

После анодирования изделия тщательно промывают в проточной воде и в водном растворе аммиака ($3 \text{ см}^3/\text{л}$). После повторной промывки в воде можно начинать окрашивание. Технология окрашивания довольно проста, но необходимо соблюдать определенные минимальные технические условия.

Ванны для окрашивания. Ванны изготовляют только из коррозионностойкой стали. Можно применять также и эмалированные сосуды при условии, что эмаль не повреждена.

Изделия, предназначенные для окрашивания, подвешивают в ванне так, чтобы они не касались ни одно другого ни стенок ванны. Перед самым окрашиванием рекомендуется ~ 5 -мин активация поверхностного слоя изделий в 5 %-ной азотной кислоте при комнатной температуре, после чего изделия необходимо очень тщательно промыть с целью устранения остатков азотной кислоты.

Выбор красителей — серьезная проблема, так как не все дают желаемые результаты. Красители известной швейцарской фирмы «Sandoz» очень дороги и их нелегко приобрести. В Польше производят много красителей, из которых по крайней мере некоторые удовлетворяют требованиям потребителя. Чтобы выбрать краситель, необходим эксперимент.

Некритическое принятие красителей, лишь по виду образцов, представленных фирмами, производящими красители, может привести к ошибочности выбора, так как образцы, изготовленные из материала очень высокой чистоты перед крашением тщательно полируют, обычные же изделия навряд ли будут выглядеть столь безупречно.

Способ применения красителей рекомендует их производитель. Концентрация, температура, рН, время окрашивания, способ уплотнения влияют на конечный результат и необходимо выдерживать рекомендации фирм.

Растворение красителей. Отвешенную массу красителя заливают в стеклянной посуде десятикратным количеством кипящей дистиллированной воды и тщательно перемешивают. После фильтрации раствор переливают в ванну, предназначенную для окрашивания, заливают горячей дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Показатель рН ванны для окрашивания. Величина

pH существенно влияет на ход процесса окрашивания. У большинства растворов $pH=5,5\div 7,0$. Для каждого красителя изготовитель сообщает оптимальное значение pH. Некоторые фирменные красители изготовлены так, что после их растворения pH оказывается в предписанных границах (это относится к большинству красителей «Sandoz»).

В случае необходимости корректировки pH применяют разбавленные растворы едкого натра или уксусной кислоты. Измерение pH в условиях мастерской затруднительно, так как растворы красителей имеют собственный цвет и, следовательно, окрашивают и лакмусовую бумагу. Корректный метод заключается в измерении pH-метром, но он — за пределами возможностей большинства мастерских.

Длительность окрашивания в среднем 10—30 мин. Если после 30-мин выдержки окрашивание очень слабое, то увеличение ее, как правило, не дает эффекта и причину неудачи следует искать скорее в некорректном составе раствора красителя или в очень тонкой анодной пленке.

Температура ванны для окрашивания. Большинство красителей лучше всего окрашивают материал при 55—65 °C. Более высокая температура закрывает поры и действует замедляюще на процесс окрашивания. Подробные данные приводит фирма-изготовитель красителей. С целью поддержки равномерной температуры во всем объеме раствора рекомендуется перемешивание ванны сжатым воздухом. Некоторые красители фирмы «Sandoz», например, «Aluminiumgrün GLW» нельзя перемешивать сжатым воздухом, их следует перемешивать механически, используя мешалки.

Концентрация растворов для окрашивания. Оптимальную концентрацию красителей рекомендует их изготовитель. Эти величины весьма разны и зависят от вида красителя и желаемой интенсивности окрашивания. С течением времени концентрация красителей в ванне уменьшается, что проявляется в виде более светлого цвета предметов.

Содержание красителя в растворе можно определить упрощенным методом, заключающимся в сравнении пробных образцов окрашенных в свежем растворе и в ванне, доброкачественность которой сомнительна. Постепенно вводя краситель в частично истощенную ван-

ну, можно достигнуть концентрации, дающей покрытиям оттенок, соответствующий требованиям.

Рекомендации для практиков

Наиболее велик спрос на алюминиевые изделия, окрашенные в черный цвет, а на мелкие изделия разных золотистых оттенков.

С черным цветом нет больших трудностей, так как краситель ПНР — чернь 2АТТ дает довольно хорошие результаты. Раствор для окрашивания готовят следующим образом: 35 г черни заливают в малом эмалированном сосуде 1 л кипящей воды, тщательно перемешивают и через чистую салфетку переливают в больший эмалированный сосуд, содержащий ~5 л теплой дистиллированной воды с добавкой 45 г кристаллического ацетата натрия. Ванну доливают дистиллированной водой до 10 л.

Анодированные предметы красят в течение 30 мин при 60—65 °С. Если не получают глубокого черного цвета, то причину следует искать прежде всего в неправильном анодировании.

Труднейшей проблемой является получение красивого золотого цвета. Никакой из красителей ПНР не дает золотого цвета. Некоторые специалисты готовят в мастерской смесь нескольких красителей (преимущественно трех: апельсинового, желтого и черного) в разных количествах, выбираемых экспериментально, с преобладанием апельсинового.

Очень старый, но в настоящее время охотно применяемый, метод анодного окрашивания алюминия в желтый цвет состоит в осаждении пигмента в порах оксидной пленки, для чего используют железоаммониевый оксалат. Готовят раствор, содержащий 15 г соли в 1 л и нагревают его до 60 °С. Это — уже готовая ванна, в которой окрашивают анодированные изделия от нескольких десятков секунд в зависимости от необходимого цвета. Раствор требует каждодневной проверки рН, величина которого должна быть в пределах 6—8. Корректируют рН аммиаком или щавелевой кислотой.

Если процесс в ванне идет очень слабо, то доливают щавелевую кислоту (5 г/л) и пергидроль (4 см³/л) и оставляют на 2 ч при 60 °С до завершения реакции. Затем добавляют аммиак до рН=6.

В зависимости от времени обработки получаем самые

разные оттенки от свежесеребряного до темно-золотого. Преимуществом этого метода является высокое сопротивление окраски действию солнечного света: окрашенные алюминиевые изделия применимы там, где органические красители оказываются нестойкими. Так как ферроаммониевый оксалат нелегко приобрести, то можно приготовить раствор в собственной мастерской из более доступных химикатов. С этой целью в 800 см³ дистиллированной воды растворяют 22 г щавелевой кислоты и 28 г ферроаммониевого сульфата. Затем добавляют 25—30 см³ аммиака и доливают водой до 1 л. После достижения $pH=5\div 6$ и нагрева до 50 °С можно приступить к окрашиванию анодированного алюминия.

Обычно говорят, что в феррооксалатных ваннах получают покрытия желтого цвета, но это — цвет латуни.

Полную имитацию золота можно получить в органических красителях фирмы «Sandoz», охотно применяемых для окрашивания дешевой алюминиевой бижутерии.

Уплотнение окрашенных покрытий

Уплотнение окрашенных покрытий заключается в закупоривании пор в покрытии, что повышает сопротивление коррозии и воздействию света.

Самый простой способ уплотнения состоит в обработке в дистиллированной воде, нагретой почти до кипения. Некоторые красители требуют уплотнения в специальных растворах, например, содержащих ацетат никеля и кобальта. Подробные данные должен сообщить изготовитель красителей; например, фирма «Sandoz» предлагает специальный препарат «Silsale AS», вводимый в воду в количестве 7 г/л.

Осуществляя уплотнение, необходимо стремиться поддерживать $pH=5,5\div 6,0$, для чего служит уксусная кислота. Обычная городская вода содержит много загрязнений, могущих привести к порошковатости покрытий. Температура воды должна быть не ниже 96 °С. Время уплотнения зависит от толщины анодного покрытия. В соответствии с общими принципами уплотнение должно длиться так же долго, как и анодирование (~20 мин).

Операцию уплотнения на практике исключают по следующим причинам. Поддержание дистиллированной воды в состоянии почти кипения очень затруднено. Некоторые красители часто вымываются из пор анодного покрытия, в результате чего интенсивность окрашивания

слабеет. После уплотнения остается часто легкий налет, ухудшающий внешний вид покрытия. С целью устранения этого недостатка к уплотняющей ванне добавляют борную кислоту (5 г/л).

Дефекты, возникающие при анодировании и окрашивании

Многие дефекты зарождаются еще до подачи изделий в гальванический цех. Все дефекты механической и термической обработки отчетливо выявляются во время анодирования.

Не все алюминиевые сплавы склонны к анодированию и окрашиванию в желаемый цвет, например, отливки с большим содержанием кремния дают серые покрытия, часто грязно-серые, почти не поддающиеся воздействию органических красителей.

Сплавы, содержащие 3—4 % Си, так называемые дюрали, не поддаются химической полировке, но механически они могут быть доведены до высокого блеска, который, однако, слабеет в результате анодирования.

Если конструкция алюминиевого изделия настолько сложна, что отдельные его детали необходимо соединять заклепками, то эту операцию следует выполнять после анодирования.

Недопустимо анодирование деталей с медными или стальными заклепками, так как каждый другой металл во время анодирования подвергается быстрому и полному разрушению.

Приведенные примеры включают только небольшой перечень того, что может случиться с алюминиевыми изделиями за пределами гальванической мастерской, но и по вине специалистов, отвечающих за ход анодирования, может возникнуть немалый (и часто неисправимый) брак. Примером может быть перегрев ванны для анодирования в результате слабого охлаждения, недостаточного перемешивания или очень большой плотности тока, протекающего через ванну, перегруженную изделиями.

При избыточной температуре образуются очень пористые мягкие покрытия с малой абразивной стойкостью. Очень длительная выдержка изделий в перегретой ванне может привести к полному растворению анодного покрытия, что влечет за собой перегрев материала и серьезные изменения размеров изделия.

Падение температуры ванны ниже 18 °C способству-

ет образованию более твердых покрытий с более высокой абразивной стойкостью, но одновременно и менее склонных к окрашиванию (особенно в черный цвет).

Загрязнение ванны хлоридами ($>0,2$ г/л) может явиться причиной образования пятен и даже язв. Составление ванны из сильнохлорированной воды и постоянный долив такой воды в ванну приводит после длительной эксплуатации к чрезмерному хлорированию ванны. Со временем в ванне для анодирования накапливается алюминий, концентрация которого не должна превышать 18 г/л. Желая избавиться от алюминия, необходимо через определенное время сливать часть ванны в запасную и дополнять рабочую ванну свежим раствором. Таким образом одновременно снижается концентрация всех других загрязнений, а, следовательно, и хлоридов.

Отлитый в запасную ванну раствор можно использовать для других гальванических процессов, например, для травления стали или меди или для нейтрализации сточных вод с очень высоким рН при условии, что перед этим были нейтрализованы цианиды.

При частом анодировании сплавов, содержащих медь, например, РА6 и РА7, ванна загрязняется медью, которая оседает на поверхности свинцовых листов, повешенных на катодных штангах. Через определенное время следует устранить розовый налет с листов по извлечении их из ванны и очистки стальной щеткой.

Ванны для анодирования обкладывают изнутри пластмассовой РСW. Когда-то применяли свинцовую обкладку, используя ее в качестве отрицательного электрода. В настоящее время этот способ не применяется.

Вообще существует убеждение, что анодные покрытия имеют совершенно одинаковую толщину по всей поверхности независимо от формы изделия и условий, в каких находятся детали во время анодирования. Это однако не значит, что можно без ограничений нарушать инструкции, обязательные при электролитическом осаждении металлических покрытий. Не рекомендуется загружать в ванну очень большого количества деталей, так как это проявится отрицательно на качестве покрытия.

Новые методы получения цветных анодированных поверхностей

Окрашивание в растворах органических красителей может оказаться малостойким в атмосферных условиях

и при солнечном свете. Особенно это проявляется у строительных конструкций, таких как оконные рамы, облицовка наружных стен и т. д.

В поиске лучшего решения было разработано так называемое самоокрашивающееся анодирование, известное в действительности уже очень давно, но дополненное новыми изобретениями, позволяющими образовывать стойкие анодные цветные покрытия на промышленном уровне. Для этого необходимы ванны, состоящие из органических кислот и малого количества серной кислоты, отвечающие, в основном, потребностям, строительной архитектуры, предпочитающей черный цвет, разные бронзовые оттенки и некоторые более светлые цвета. Окончательный вид зависит не только от самой ванны, но и от марки алюминиевого сплава.

Метод, названный одноступенчатым, не пользуется большим успехом у практиков из-за необходимости применения таких органических кислот как сульфопталева, сульфосалициловая и малеиновая, а наибольшие трудности вызывает необходимость покупки выпрямителей напряжением почти в 100 В. При высоком рабочем напряжении образуются значительное количество тепловой энергии, что требует применения охлаждающих устройств большой мощности, так как в технологии самоокрашивающегося анодирования предусмотрена рабочая температура, как правило, до 25 °С. Хорошие результаты были получены только на некоторых алюминиевых сплавах, например, $AlMg1$, $AlMgSi0,5$, а также на технически чистом алюминии. Ванны для самоокрашивающегося анодирования чувствительны к загрязнению алюминием, что в промышленных условиях заставляет применять ионитовые устройства, устраняющие избыток алюминия.

Широко применяемый в настоящее время двухступенчатый метод заключается в традиционном анодировании в серной кислоте и окрашивании в отдельной ванне, состоящей из водного раствора солей таких металлов как никель, медь, олово, кобальт и т. д.

Окрашивание происходит под действием переменного тока таким образом, что в порах анодного покрытия осаждаются мелкие частички металла при одновременной стабилизации оксидной пленки.

Ванны для электролитического окрашивания представляют, в основном, водные растворы сульфатов металлов с добавками серной, борной кислот и некоторых

стабилизирующих веществ. Очень простая и дешевая ванна состоит из сульфата меди (25 г/л) серной (15 г/л) и винной (10 г/л) кислот. Напряжение 12 В, длительность 5—15 мин, переменный ток частотой 50 Гц, температура комнатная, противоположный электрод медный.

В этой простой ванне можно получать цвет от розового до бронзового. В промышленных условиях большой популярностью пользуются ванны, получаемые из соединений олова, однако их высокая стоимость и трудность в приобретении вынуждают применять другие соединения, например, никеля.

Отметим, что заинтересованные читатели могут получить исчерпывающую информацию в Институте точной механики (в Варшаве).

Стандарты на анодизационные покрытия

Металлическую галантерею анодируют, в основном, с целью получения на ней декоративного покрытия. На промышленных предприятиях анодирование изделий проводят с соблюдением технических норм. В PN-76/H-04606 перечислены методы исследования свойств анодных оксидных покрытий, т. е. определение толщины, степени уплотнения, блеска, стойкости коррозионной, к воздействию солнечного света, абразивной.

В стандарте PN-80/H-97023 приведены толщины, мкм, покрытий в зависимости от условий эксплуатации: 25 при исключительно тяжелых, 20 при тяжелых, 15 при умеренных, 10 при легких, 5 при очень легких условиях.

Толстые анодные покрытия, в основном, наносят на оконные и дверные рамы, наружные стены, зданий при необходимости защиты от воздействия атмосферы и солнечных лучей.

Для металлической галантереи толстые анодные покрытия могут быть неэффективными, так как длительное анодирование снижает блеск поверхности.

Глава 11

ОКРАШИВАНИЕ МЕТАЛЛОВ

Общие сведения

Окрашивание металлов было известно еще с древних времен. Это достигалось подбором соответствующих сплавов или химическим окрашиванием. О возможности

притягивания поверхности меди и серебра при воздействии соединений серы было известно уже в древнем Египте, а примеры великолепных достижений старых мастеров можно наблюдать в музеях.

Вместе с развитием гальванотехники увеличивалась и возможность окрашивания металлов с появлением новых химических препаратов, технологии облагораживания поверхности.

Возможности гальванического золочения и серебрения были использованы сначала для ювелирных изделий, что широко применяется и в настоящее время. Гальванотехнически можно наносить на многие металлы, покрытия, легко окрашиваемые посредством простых методов, известных уже в течение многих лет.

Основные способы химического окрашивания

Вообще методы химического окрашивания можно разделить на три группы: с образованием сульфатов, оксидов и солей. Окрашивание металлов — непростая операция, требующая большого опыта. Даже простая на первый взгляд рецептура может быть сопряжена с необходимостью решения многих проблем.

Окраска стали в черный цвет. Старый проверенный метод окрашивания стали в черный цвет состоит в обработке в горячих растворах едкого натра с добавками окислителя, чаще всего нитрита натрия. Ниже приведены примеры составов, г/л, ванн щелочного чернения стали дающих одинаковые результаты:

Ванна	1	2	3
NaON	600—650	600—650	600—700
NaNO ₂	200—250	10—30	100—150
NaNO ₃	100—150	10—30	—
Na ₃ PO ₄	—	—	60—80

Ванну 1 применяют на многих предприятиях без больших затруднений. Важно поддерживать температуру $\sim 145^\circ\text{C}$, которая имеет тенденцию к росту в связи с сильным испарением воды. Долив воды требует большой осторожности из-за сильного разбрызгивания ванны. Следует хорошо защищать лицо. Защитная одежда, сапоги и рукавицы должны иметь высокое сопротивление горячей щелочи. Воду в ванну необходимо доливать стальным ведром, закрепленным на двухметровой стальной трубе, что позволяет подавать воду по внутренней стенке ванны, находясь на определенном от нее расстоя-

нии. Некоторые практики считают, что в ванне 1 более легко достигается глубокая чернь, если полностью исключить добавку нитрата натрия.

Ванна 2 — пример раствора с малыми концентрациями окислителя, исключающими затруднения, при нейтрализации нитрита натрия. Однако это заставляет часто дополнять ванну истощенными окислителями.

Ванна 3 вместо нитрита натрия содержит тринатрийфосфат, который действует ускоряюще на ход процесса.

Существуют также и другие сложные виды технологии чернения стали в горячих щелочных растворах, например, двухстадийное чернение, требующее двух отдельных ванн, но из практики известно, что сотни тысяч стальных пружин чернят в течение многих лет за один этап в ваннах, приближающихся по составу к ванне 1.

Очевидно, необходимо, чтобы обслуживающий ванны персонал имел определенный опыт. Особое значение имеет выбор температуры, которая в зависимости от марки стали может колебаться в пределах 130—150 °С. Известны также затруднения с чернением стали при значительном содержании в ней кремния, не позволяющим получать глубокое чернение и дающим бронзовый оттенок. Длительность чернения — от минут до часов в зависимости от требований.

После чернения необходима основательная промывка. Сначала изделия промывают в проточной холодной воде, затем кипятят в мыльном растворе (10—20 г мыла на 1 л), сушат и обрабатывают в веретенном масле при 70 °С. Иногда перед кипячением в мыльном растворе применяют обработку в хромовом ангидриде (30—50 г/л), что является дополнением к холодной промывке.

Составление ванны для чернения стали требует осторожности. Нельзя загружать в ванну все компоненты одновременно и нагревать всю смесь. Сначала растворяют едкий натр в небольшом количестве воды и лишь после полного растворения добавляют порциями нитрит и нитрат, нагревают всю смесь до кипения и фиксируют температуру. Если она не соответствует требуемой по технологии, то ее корректируют добавляя или испаряя воду.

Свежая ванна требует предварительной проработки на стальных листах. Можно также вместо проработки в ванну вводить сульфат железа (3—5 г/л):

Частым и неприятным дефектом при чернении стали

является образованием черно-бронзового налета на поверхности, причиной чего является очень малая концентрация окислителя, в основном нитрита натрия. Желто-зеленый налет является признаком очень малой концентрации едкого натра. Пятнистость оксидных пленок вызывается недостаточной подготовкой поверхности изделий к чернению. Цветной оттенок на черненой поверхности свидетельствует об очень кратком нахождении изделий в ванне для чернения.

Если ванна загрязнена медью, то на поверхности черненных изделий могут появляться дефекты в виде розовых пятен. Чтобы предупредить их появление, на каждые 100 л раствора ванны добавляют 2 кг гексациано(II)-феррита калия.

Ванны, емкостью 600 и 1200 л для чернения стали изготавливают на заводах в Велуны. Приготавливая ванну в мастерской, следует взять за образец апробированные составы.

Оснастка для чернения очень проста. Большие изделия подвешивают на стальных крюках, меньшие помещают в перфорированные стальные корзины. Не следует применять оснастку, паяную сплавом олово-свинец или сваренную другим металлом, чем сталь.

Окрашивание стали термическим способом. Стальные изделия, не подвергающиеся воздействию влаги, химикатов и т. д. окрашивают термически, нагревая до соответствующей температуры в печах или в ваннах, состоящих всего из олова и свинца в разных соотношениях.

В зависимости от температуры можно получить разные цвета покрытий: при 230 °C — желтый, при 245 °C — бронзовый, при 265 °C — красный, при 275 °C — пурпурный, при 285 °C — фиолетовый, при 295 °C — голубой, при 330 °C — серый. Изделия, предназначенные для окрашивания, должны быть чистыми, так как на замасленных ровный цвет не получается.

Другие методы окрашивания стали. Другие методы окрашивания стали применяются, в основном, реставраторами. Для их, почти алхимических составов требуются компоненты неординарные, а то и токсичные (такие как соединения мышьяка и ртути).

Окрашивание сплавов меди. Основным условием является чистота поверхности изделий, предназначенных для окрашивания. Медные изделия, латунные, бронзовые обезжиривают электролитически, большие изделия

протирают венской известью. Затем их травят в растворе, состоящем из бихромата калия (50 г/л) и серной кислоты (30 см³/л), погружая на несколько секунд при комнатной температуре.

После промывки изделия переносят в 10 %-ный раствор серной кислоты и оставляют на 1 мин при комнатной температуре. После промывки изделия готовы для окрашивания. Следует помнить, что обработка в серной кислоте необходима, так как после травления в бихромате поверхность становится пассивной.

Ванну с бихроматом можно заменить использованной ванной для хромирования, разбавляя ее водой в отношении 1:1 и добавляя концентрированную серную кислоту (~ 10 см³/л). После травления в этом растворе также необходима обработка в серной кислоте.

Если травлению подвергается изделие с гальваническим покрытием, то необходимо иметь ввиду, что во время окрашивания протекают химические реакции, которые могут приводить к полному исчезновению покрытия, если его толщина очень мала.

Если для меднения применяют современные кислые ванны с блескообразующими добавками, то может оказаться, что поверхность их пассивирована и будет окрашиваться неровно. В таких случаях медненные предметы следует подвергать катодной обработке в ванне для электролитического обезжиривания, для чего достаточно нескольких секунд.

Затем их активируют ~ 1 мин в 10 %-ной серной кислоте. Если ванна для обезжиривания сильно загрязнена примесными металлами, то может дойти до осаждения темного налета, который трудно удалить при активировании. В таком случае следует отказаться от катодной обработки и остановиться лишь на активации.

В рецептуре для окрашивания сплавов меди часто отсутствует полисульфид калия, который дает хорошие результаты, когда он свеж. Препарат, заменяющий торговый полисульфид калия, можно изготовить в мастерской следующим способом.

В стальном сухом сосуде расплавляют 1 кг серы и к ней добавляют 2 кг сухого, измельченного карбоната калия. Вместо карбоната калия можно применять также безводный карбонат натрия. После расплавления массу перемешивают сухой стальной ложкой 20 мин, после чего эту смесь выливают на стальную плиту. После

полного застывания массы ее разбивают на мелкие кусочки и сохраняют в стеклянных сосудах плотно закрытыми крышками. Это могут быть темные сосуды от химических веществ, которые добавочно уплотняются клейкой лентой.

Вся операция изготовления препарата сопровождается сильным неприятным запахом серы и поэтому эти операции надо проводить под хорошей вытяжкой или на открытом воздухе вдали от жилых помещений.

Растворы для окрашивания медных сплавов:

Рецепт 1. Полисульфид калия 6 г/л, хлорид аммония 20 г/л. Температура окрашивания 20—80 °С. С повышением температуры увеличивается скорость окрашивания. Перед введением полисульфида воду слегка защелачивают едким натром или аммиаком.

На меди получают цвет от светлого до темно-бронзового, на латуни — менее интенсивные цвета.

Рецепт 2. Едкий натр 50 г/л, персульфат калия 10 г/л. Раствор нагревают до температуры кипения и погружают в него на несколько минут медные изделия. При этом получают глубоко-темный цвет. Раствор рекомендуется для одноразового использования.

Рецепт 3. Основной карбонат меди 200 г, аммиак 1 л. Этот раствор служит для окрашивания латуни в черный цвет. Его в основном применяют при комнатной или слегка повышенной температуре. Сильный нагрев приводит к очень интенсивному испарению аммиака, что осложняет работу обслуживающего персонала.

Основной карбонат меди используют довольно широко, однако более высокие результаты получают, применяя карбонат, свежеприготовленный, из сульфата меди и безводного карбоната натрия следующим образом: 500 г сульфата меди растворяют в 2,5 л воды и заливают раствором, содержащим 100 г безводного карбоната натрия, растворенного в 1,2 л воды. Образующийся осадок отфильтровывают с помощью фильтровальной бумаги и ожидают ~1 ч, пока не стечет жидкость. Полусухой осадок растворяют в 1 л аммиака.

На типичных латунях, содержащих ~60 % меди, получают глубокую чернь. Время обработки достигает нескольких секунд. Ослабленную ванну регенерируют добавкой 25 %-ного аммиака. На дне сосуда постоянно должно находиться определенное количество основного

карбоната меди, значит, раствор должен быть насыщенный.

При подготовке ванны для чернения обычно добавляют сульфат цинка (~ 1 г/л) или доливают в свежую ванну немного использованного раствора ванны. После чернения обязательна промывка и сушка. Можно также окрашенную поверхность слегка промаслить неокисленным веретенным маслом.

Недостатком аммиачного чернения является неприятный аммиачный запах, но зато получаемые результаты и в самом деле отличны.

Рецепт 4. Для патинирования сплавов меди существует много способов, от довольно простых до очень сложных. Естественный процесс образования патины длится годы и трудно получить такой же эффект в лабораторных условиях за несколько минут.

Согласно одному из способов на поверхность наносят подслои в ванне 1, что полезно при всех других операциях, вызывающих эффект патины. Увлажнение поверхности обычным столовым уксусом и выдержка в теплом состоянии дает зеленый цвет. Этот прием надо повторить несколько раз.

Старый и простой способ заключается в засыпке изделия опилками, увлажненным раствором, состоящим из сульфата меди (20 г/л) и хлорида кальция (100 г/л). Изделия выдерживают 5 ч под опилками при 25°C .

Более сложные способы патинирования с увлажнением поверхности кисточкой или тканью предусматривают следующие составы:

1. Ацетат меди 60 г/л, хлорид аммония 180 г/л, хлорид натрия 60 г/л, гидротартрат натрия 60 г/л, ледяная уксусная кислота 40 см^3 . Покрытые этим раствором предметы выдерживают 3 ч при $\sim 25^{\circ}\text{C}$. Раствор предназначен для латуни.

2. Нитрат меди 30 г/л, хлорид аммония 30 г/л, хлорид кальция 30 г/л. Раствор предназначен для патинирования меди.

3. Карбонат меди 50 г/л, карбонат аммония 60 г/л, хлорид аммония 75 г/л, сульфат калия 50 г/л, ледяная уксусная кислота $10 \text{ см}^3/\text{л}$. Раствор предназначен для патинирования бронзы.

Обработка в вышеприведенных растворах может быть повторена несколько раз. После погружения в кипящую воду возникает другой оттенок, чем перед погружением.

Независимо от способа окрашивания сплавов меди окрашенные сухие изделия лакируют бесцветным лаком, натирают парафиновым воском или половой пастой.

Окрашивание серебра. Серебряные или посеребрённые изделия после электролитического обезжиривания или обработки с помощью венской извести погружают после промывки на несколько секунд в 10 %-ный раствор цианида калия или натрия с целью удаления темных налетов, моют и окрашивают. Вместо цианидного раствора можно применять раствор, состоящий из 10 %-ной серной кислоты с добавкой тиомочевины (50 г/л).

1. Для окрашивания серебра и серебряных покрытий в черный или темно-серый цвет рекомендуется раствор, содержащий полисульфат калия (25 г/л) и карбонат аммония (15 г/л). Изделия погружают в раствор, нагретый до 50 °С на время, достаточное для получения необходимого цвета.

2. Более сложный метод окрашивания серебра требует двух растворов, работающих при комнатной температуре.

Первый раствор:

Изделия погружают на 5 с в раствор хлорида железа (200 г/л), промывают и переносят на сетке из латунной проволоки в раствор едкого натра (200 г/л) на несколько (<20) секунд. Затем изделия промывают и сушат. Можно оттенить покрытие порошком «Ритех».

3. Вместо полисульфата калия с успехом применяют полисульфат аммония (24 %-ный раствор). После разбавления водой в соотношении 1 : 3 он рекомендуется для окрашивания серебра при комнатной температуре.

Окрашивание цинка. Для окрашивания цинка существует много рецептов, предусматривающих разные цвета, однако предпочитают в основном черный и бронзовый. Рецепты растворов для окрашивания цинка:

Рецепт 1. Сульфат меди (250 г/л), хлорат калия (20 г/л). При комнатной температуре получают в течение нескольких минут черный цвет.

Рецепт 2. Аммониево-никелевый сульфат 60 г/л, хлорид аммония 60 г/л. Раствор работает при комнатной температуре. Поверхность принимает цвет налета от желтого до черно-голубого.

Рецепт 3. Молибдат аммония 30 г/л, аммиак

25 %-ный 45 см³/л. В этом растворе окрашивают цинк в черный цвет при комнатной температуре, но при повышенной температуре получают более глубокий черный цвет.

Отделка окрашенных изделий

После окрашивания необходима основательная промывка сначала в проточной воде, затем в горячей. Изделия сушат в опилках или в электрической печи.

В основном применяют так называемое тонирование, заключающееся в ручном протирании порошком «Ритех» всей поверхности. Причем выпуклые места заметно светлеют, а вогнутые остаются темными. Протирают изделия либо вручную, либо вращающейся щеткой из мягкой проволоки или из травы. И, наконец, поверхность натирают воском с помощью щетки. Вместо покрытия воском иногда наносят бесцветный лак погружением или напылением.

Глава 12

ГАЛЬВАНИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА МЕЛКИХ ИЗДЕЛИЙ ВО ВРАЩАЮЩИХСЯ УСТАНОВКАХ

Общие сведения

Гальваническая обработка во вращающихся установках имеет многолетнюю традицию и не теряет своей актуальности. Для нанесения покрытий на винты, болты, гайки, шайбы и т. д. используют вращающиеся установки.

Цинкование и кадмирование мелочи в колоколах или барабанах несложны. Трудности возникают при необходимости декоративного хромирования мелочи после блестящего никелирования. Установки для хромирования мелочи в ПНР не производятся, а зарубежные очень дороги. Массовое никелирование с последующим закреплением мелочи на подвесках для хромирования не обоснованно ни с технической, ни с материальной стороны.

Гальванические колокола

Применение их удобно, так как можно обрабатывать много загрузок в одном и том же количестве раствора.

Это, однако, кажущееся преимущество, так как по сравнению с величиной поверхности обрабатываемых изделий количество раствора, помещенного в чаше, очень мало, что приводит к быстрому изменению его химического состава. Кроме того, поверхность анода значительно меньше поверхности загрузки, в связи с чем ванна обедняется металлом.

Решением этой проблемы является приготовление большого количества раствора в запасной емкости в пять — десять раз большей, чем рабочая ванна. После каждой операции нанесения покрытия сливают использованный раствор из колокола в запасной сосуд и таким образом достигают выравнивания химического состава используемой ванны.

Такая процедура не может длиться бесконечно и через определенное время надо определять химический состав ванны на содержание металла и другие основные составляющие. В цианидных ваннах важна концентрация цианидов, в никелевой ванне — концентрация хлоридов и борной кислоты.

Если в ванне для никелирования находятся блескообразующие добавки, то их дополняют, исходя из интенсивности блеска. О недостаточной поверхности анодов при никелировании свидетельствует неприятный запах хлора. Особенно часто это проявляется в ваннах с большим содержанием хлоридов при избыточной плотности анодного тока и высокой температуре ванны.

Выделяющийся во время никелирования хлор уничтожает органические вещества, что является важным препятствием при блестящем никелировании в ваннах такого типа как КГ-67 и других, имеющих органические блескообразователи. С меньшими проблемами встречаются в гальванических мастерских, где используют ванны с добавками металлов, например, кадмия.

В технических описаниях, приводимых изготовителями гальванических колоколов, обычно указана минимальная или максимальная масса загрузки в килограммах. Не следует брать это за основу при подсчете тока и времени, необходимого для получения покрытия необходимой толщины, так как основой здесь является поверхность, а не масса загрузки.

Возьмем для примера колокол КГ-25, для которого по каталогу максимальная одновременная загрузка 8—12 кг. Болты М5×25 мм имеют, в соответствии с табл. 16,

МАССА ЗАГРУЗКИ СТАЛЬНЫХ БОЛТОВ С ОБЩЕЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ
100 дм²

Длина болта, мм	Масса загрузки, кг, болтов							
	М 2	М 3	М 4	М 5	М 6	М 8	М 10	М 12
5	2,30	3,10						
10	2,10	2,90	4,40	5,90				
15		2,70	4,10	5,60	6,70	9,30		
20		2,70	3,90	5,30	6,40	8,90		
25		2,50	3,80	5,00	6,20	8,70	11,4	12,4
30			3,70	4,90	6,10	8,40	11,0	12,7
40			3,60	4,80	5,80	8,10	10,4	12,3
50					5,70	7,80	10,4	12,0
60							10,0	11,7

поверхность в 100 дм² при массе 5 кг. При массе 10 кг имели бы дело с поверхностью в 200 дм² и, следовательно, масса загрузки не была бы превышена, в то же время следует определить плотность тока. В соответствии с каталогом максимальное нагружение постоянным током для колокола КГ-25 равно 80 А. Имея поверхность загрузки в 200 дм² и желая никелировать при плотности тока 0,5 А/дм², мы должны были бы питать колокол током ~100 А и не желая превысить норму по каталогу, необходимо было бы снизить плотность тока до 0,4 А/дм².

Допустив, что в следующей загрузке болты МЗХХ25 мм и проводя расчет с учетом табл. 16 получим, что поверхность 10 кг болтов МЗХХ25 400 дм², и, следовательно, питая колокол током в 80 А, мы получили бы среднюю плотность тока только 0,2 А/дм², что равнозначно необходимости значительного удлинения времени никелирования, если мы хотим получить в первом и втором случаях подобные толщины покрытий.

Поверхность 10-кг загрузки, очень мелких изделий >1000 дм², и при силе тока 80 А его плотность была бы <0,1 А/дм², в связи с чем гальваническая обработка в таких условиях навряд ли была бы целесообразна.

Чрезмерная многочасовая выдержка изделий в колоколе при очень малых плотностях тока дает, в основном, мизерные результаты по толщине покрытия. Постоянное перемешивание изделий вызывает истирание покрытия и может наступить такой момент, когда скорость роста покрытия едва уравнивает потери, вызванные механическим истиранием.

Приведенные числовые примеры относились к колоколу КГ-25 емкостью 25 л при максимальной силе тока 80 А. Имея в распоряжении более мощный источник тока, можно использовать колокол КГ-50 с рабочей емкостью 50 л и нагружением током до 150 А. В таком колоколе можно создать лучшие условия при обработке загрузки с большой поверхностью по сравнению с 25-л колоколами.

Чрезмерное форсирование плотности тока может привести к подгоранию гальванического покрытия. Здесь следует учитывать тот факт, что при средней плотности тока, например, $0,5 \text{ А/дм}^2$ в верхних слоях изделий, находящихся под непосредственным воздействием анодов, плотность тока приблизительно в три раза больше и, следовательно, достигает $\sim 1,5 \text{ А/дм}^2$. Полностью плоские изделия трудно обрабатывать в колоколе, потому что они слипаются так сильно, что при вращении колокола не изменяется, их взаимное расположение. Целесообразно поэтому обрабатывать вместе плоские и неплоские изделия.

Некоторые изделия сцепляются в колоколе, так что уже после нескольких минут может образоваться клубок из них, и покрытия таких изделий никуда не годны.

Серьезным дефектом обработки в колоколе является и небольшая поверхность анода по отношению к поверхности загрузки. Разные приемы, заключающиеся в искусственном повышении поверхности анода — это лишь полумеры.

Правильная эксплуатация колокола требует длительного опыта и старательного поддержания состояния ванны. При никелировании в колоколах необходимо прежде всего поддерживать соответствующую величину рН. Превышение рН приводит к заметному пожелтению покрытия, которое не удастся устранить травлением в соляной или серной кислоте. Чрезмерно малая величина рН ухудшает кроющую способность электролита и на изделиях сложной формы некоторые поверхности даже при длительном никелировании не имеют покрытия.

В некоторых мастерских, с никелевой ванной для обработки на подвесках и колоколом стационарную ванну используют как запасной резервуар для электролита, из которого каждый раз вычерпывают необходимое для колокола количество раствора, а после окончания обработки выливают содержание колокола снова в стацио-

нарную ванну. Такой процесс не очень полезен, так как постепенно в стационарную ванну вносят загрязнения. Лучшим решением является установка рядом с колоколом запасного резервуара.

Погружные колокола и барабаны для массовой обработки

Основными недостатками обычных гальванических колоколов являются небольшая поверхность анодов и недостаточное количество раствора по сравнению с обрабатываемой поверхностью.

Значительно лучшими представляются погружные колокола и барабаны, становящиеся в настоящее время обязательным оборудованием передовых мастерских. Оба типа этих устройств погружаются в ванны, содержащие большое количество раствора и позволяющие производить подвеску большого количества анодов, что значительно улучшает условия проведения процесса.

Частые нарекания на трудности, вызываемые плохим качеством оборудования, выпускаемого в ПНР, во многих случаях обоснованы, но немало ошибок является следствием неправильной эксплуатации колоколов и барабанов.

Как при эксплуатации заливных, так и погружных колоколов, а также барабанов обязательно условие, в соответствии с которым время обработки и сила тока устанавливается в зависимости от поверхности загрузки, а не от массы или объема изделий. Знать массу загрузки важно, чтобы не «перегрузить» механическое или электрооборудование.

Перфорация стенок колоколов и барабанов оказывает большое влияние на качество обработки: чем больше отверстий и больше их диаметр, тем легче раствор протекает внутрь устройства и тем эффективнее условия работы установки. Но например, отверстия диаметром 5 мм хороши при обработке гаек М6, однако более мелкие изделия будут выпадать из барабана или колокола в ванну или застревать в отверстиях. Запрещается помещать в барабан изделия с длинными «усами», выступающими через отверстия и обрастающие «шишками» из материала покрытия. Во избежание этого в некоторых мастерских изготавливают барабаны с очень малыми отверстиями, например диаметром 1,5 мм. Однако такое решение неэффективно, так как малые отверстия не обе-

спечивают протекания раствора внутрь барабана или колокола.

Наиболее приемлемым, хотя и не самым дешевым выходом из ситуации является оборудование мастерской несколькими устройствами с разной перфорацией.

Для обработки очень мелких или тонких изделий западные фирмы изготавливают малые барабаны (рис. 13) со стенками, облицованными сетками из пластмассы с отверстиями диаметром 0,4 или 0,8 мм. Такое исполнение обеспечивает очень хорошее протекание раствора.

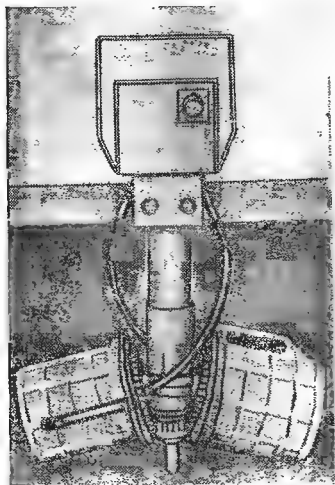


Рис. 13. Современный барабан для гальванической обработки мелких изделий

Очень важным является правильное наполнение барабана изделиями. Из практики известно, что не следует загружать барабан больше, чем на 50 % его объема (отступление от этого правила приводит к слабому перемещению изделий в барабане: на части изделий образуется чересчур толстое покрытие, даже с тенденцией к пригоранию, а на остальных покрытия будут очень тонкими). Очень малая загрузка также не целесообразна, так как изделия не будут вращаться со скоростью барабана. Наполнение барабана должно быть не меньше 35 % его объема.

Как уже подчеркивалось, погружные колокола и барабаны по сравнению с заливными более эффективны с учетом поверхности анодов. Здесь можно достигнуть отсутствия пассивации анодов, что очень важно при никелировании. Отметим, что пластинчатые аноды не так эффективны, как титановые корзины, наполненные никелевыми кубиками. Используя такие корзины, можно получить значительно большую рабочую поверхность анодов.

Если в мастерской гарантирована доставка мелочи, например, для кислого цинкования, то в ней должна быть и установка с отдельной ванной и барабаном. Если по-

ставки периодические, то можно остановиться на заливных колоколах.

Раньше широко использовался переносной гальванический наклонный барабан с приводным электродвигателем 30 В/12 В. Внутренние размеры барабана 300××160 мм, максимальная масса загрузки 4 кг, а масса устройства 7,5 кг. В настоящее время гальванотехники неохотно пользуются этим оборудованием из-за частых поломок электродвигателя и большой массы устройства с загрузкой.

Катодный подвод тока к барабанным устройствам реализуется преимущественно через кабели, заканчивающиеся контактной клеммой. Кабели должны быть тщательно изолированы. Клеммы через определенное время следует заменять новыми. Если этот способ подвода тока не приемлем, то можно применить другой, но при условии сохранения конструкции барабана.

Очистка мелких изделий, предназначенных для массовой обработки

Хорошая адгезия покрытия получается только на тщательно подготовленной поверхности мелких деталей (метизов). Мелкие изделия поступают в гальваническую мастерскую сильно загрязненные маслами, металлической пылью, опилками и т. д. Наиболее грубые загрязнения можно устранить погружая перфорированные металлические корзины с мелкими изделиями в эмульсолы и периодически их встряхивая с целью лучшего проникновения очищающего раствора.

Следующий этап — обезжиривание в горячей щелочной ванне, что можно осуществить в стальной корзине, подвешенной в ванне для щелочного обезжиривания.

Аналогично можно проводить операции травления в металлических корзинах в 10 %-ной серной или соляной кислоте, помня, что тонкостенные изделия невозможно травить долго из-за опасности водородного охрупчивания.

Описанные выше способы обезжиривания и травления в металлических корзинах примитивны и могут быть причиной серьезного брака. Значительно лучшие результаты дает очистка во вращающихся установках.

Если изделия помещены в корзине, то раствор с трудом поступает к изделиям, лежащим внутри плотно, а в местах взаимного контакта воздействие раствора пол-

ностью исключено. В качестве средства, помогающего решить эту проблему, используют встряхивание корзины, что, однако, не решает проблемы, так как масса верхних слоев не допускает больших изменений в положении изделий, находящихся ниже, тем более, что во влажном состоянии контактирующие поверхности имеют тенденцию к прилипанию.

Для обезжиривания во вращающихся установках можно использовать любой заливочный колокол, помещая в него изделия и заливая их горячим щелочным раствором без добавки пенообразующих веществ. После вращения в течение 15 мин изделия тщательно промывают и заливают 10 %-ной соляной или серной кислотой. Травление в процессе вращения длится несколько минут. После промывки с целью нейтрализации остатков кислоты и предупреждения образования налета ржавчины в перерыве между травлением и загрузкой в колокол или барабан для осаждения покрытия изделия заливают 5 %-ным тринатрийфосфатом. Затем перед загрузкой необходимо смыть с поверхности изделий его остатки.

Латунные и медные штампованные из листа изделия после обезжиривания и травления в серной или соляной кислоте имеют пятна, трудномаскируемые нанесением гальванических покрытий, особенно блестящим никелированием.

В таких случаях рекомендуется травление производить не в одной серной кислоте, а в смеси, содержащей серную кислоту 100 г/л и бихромат калия или натрия 50 г/л. После травления в течение нескольких минут поверхность изделия однотонна, однако эта смесь не рекомендуется при непосредственном осаждении покрытий, так как они сильно пассивированы. С целью удаления пассивного слоя применяют травление в течение нескольких минут в серной кислоте, например, 10 %-ной, но уже без добавок. После обработки в растворах, содержащих бихроматы, необходима очень тщательная промывка, так как случайные остатки соединений хрома, попадающие в никелевую ванну, очень вредно влияют на процесс никелирования.

Замечания относительно некоторых ванн для обработки во вращающихся установках

Ниже приведены примеры составов, г/л, трех ванн для обработки во вращающихся установках.

Ванна 1: (30÷50) CuCN , (10÷20) NaCN (своб.), (10÷40) Na_2CO_3 , (7÷15) KOH , (45÷75) $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ предназначена для меднения в колоколах и барабанах. В ней очень большое содержание металла и для улучшения проводимости большая концентрация натрий-калиевого тартрата, что также способствует хорошей работе медных анодов. Рабочая температура 50—55 °С, обработка в барабанах легко достижима, что нельзя сказать об обработке в колоколах в условиях мастерской.

Если колокол заливают раствором, предварительно подогретым до 60 °С, то в нем можно производить меднение достаточно долго, тем более, что токовый режим способствует выделению значительного количества тепла.

Ванна 2 имеет состав: 50 NaOH , 25 NaCN , 20 ZnO , характерный для ванны с пониженным содержанием цинка и цианида. При составлении ванны сначала растворяют в холодной воде едкий натр, добавляя его порциями при постоянном перемешивании. Затем добавляют цианид натрия, после растворения которого вносят оксид цинка, разведенный водой до консистенции пасты.

После охлаждения раствора добавляют сульфид натрия, растворенный в воде (0,3 г/л). Для улучшения вида покрытий добавляют желатин (~0,1 г/л), приготовленный следующим образом: 10 г измельченного в порошок желатина заливают 50 см³ холодной воды и после 1-ч выдержки доливают горячую воду до достижения температуры ~50 °С и все перемешивают до полного растворения. Раствор желатина добавляют раз в неделю, а сульфид натрия — ежедневно в количестве ~0,1 г/л. Температура ванны 2 в пределах 20—35 °С, но не выше, так как перегрев раствора отрицательно сказывается на внешнем виде покрытий. Средняя плотность тока в зависимости от типа вращающейся установки находится в пределах 0,5—0,8 А/дм².

Ванна 3: (260÷280) $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, (65÷70) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (230÷250) $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, (40÷45) H_3BO_3 для никелирования во вращающихся установках имеет необычно высокую концентрацию сульфата магния с целью повышения проводимости ванны. Рабочая температура ванны 45—55 °С, $\text{pH} = 4,5 \div 5,5$.

Применение больших концентраций сульфата магния или сульфата натрия в качестве добавок, улучшающих проводимость никелевой ванны, было когда-то продиктовано желанием снижения стоимости ванны. Сейчас

распространены стали смешанные ванны, в которых кроме сульфата никеля содержится ~ 15 г хлорида никеля, частично необходимого для улучшения работы анодов, частично для повышения проводимости. Для обработки во вращающихся установках широко применяются ванны с заметным преимуществом хлорида никеля над сульфатом, примером чего может служить ванна известной фирмы «Canning», содержащая сульфат никеля (90 г/л), хлорид никеля (200 г/л), борную кислоту (40 г/л), а также органические добавки — блескообразователи. Рабочая температура этих ванн $27\text{--}55^\circ\text{C}$, средняя плотность тока $0,6\text{--}0,8$ А/дм² для устройства барабанного типа. Это ванна предусмотрена для блестящего никелирования и в ее состав входят три блескообразующие добавки.

Ванна 3 применялась в течение длительного времени для блестящего никелирования мелких деталей мотоциклов. Так как сама ванна дает матовые покрытия, то применяют блескообразователи.

Никелирование ведут в винипластовой ванне общей емкостью 150 л и винипластовом барабане, вмещающем в половине своего объема 600 деталей. Полная поверхность такой загрузки ~ 100 дм².

К 100 л свежего раствора по рецепту № 3, добавляют 80 г натриевой соли трисульфонафталиновой кислоты, 40 г сахарина и 150 см³ добавки CF, производимой в Институте точной механики. Вместо сахарина лучше вводить натриевую соль этого вещества, так как сахарин слабо растворим и значительно снижает pH ванны. Из сахарина, добавляя после растворения его в горячей воде постепенно раствор едкого натра до $\text{pH} \approx 4,5$, можно получить натриевую соль.

В приготовленной ванне никелируют предварительно обезжиренные и активированные детали при $\sim 45^\circ\text{C}$ и 70 А в течение ~ 1 ч, поддерживая $\text{pH} = 4,5 \div 4,8$, для чего систематически добавляют в ванну разбавленный раствор серной кислоты.

Отметим, что количества органических добавок, приводимые в специальной литературе, редко когда подтверждаются на практике. Чистота органических веществ бывает весьма разной. Опытный гальванотехник по виду и механическим свойствам покрытия может оценить необходимость введения в ванну органических добавок. Например, при никелировании деталей мотоцикла помутнение покрытия в местах большой плотности тока на

их концах свидетельствует об очень малой концентрации добавки CF и ее можно увеличить, из расчета 40 см³ на каждые 100 л ванны, а если и этого будет недостаточно, то до 50 см³.

Общее потемнение покрытий свидетельствует об очень малой концентрации NTS и сахараина, поэтому следует добавить на каждые 100 л раствора по 20 г NTS и по 15 г сахараина.

Сильный блеск при одновременном отсутствии покрытия в местах малой плотности тока является признаком избытка добавки CF. Необходимо выработать этот избыток электролитическим путем при нормальной плотности тока, навешивая на катодные штанги стальные листы.

Очень хрупкое никелевое покрытие свидетельствует о недостаточном содержании сахараина. Его повышают, вводя ~30 г на 100 л раствора. Однако до этого необходимо убедиться, что $pH \leq 4,8$.

Сильное потемнение покрытий в местах малой плотности тока свидетельствует о загрязнении ванны цинком и медью. Необходимо проверить, нет ли на дне ванны медных изделий. Их необходимо удалить, а ванну проработать при малой плотности тока.

Приведенные выше рекомендации имеют ориентировочный характер, детальный план процесса разрабатывает сам гальванотехник в мастерской. Ничто так не учит, как внимательное наблюдение и желание найти причины возможных неудач.

Но как долго могут служить 100-л ванны для никелирования при оптимальной поверхности загрузки и длительном времени обработки? Ведь не удастся избежать загрязнения ванны продуктами разложения органических добавок. Из-за относительно малого объема рабочей ванны, поддержание ее достаточно чистой не представляет труда, так как достаточно перелить сильноистощенную ванну в запасную, а в рабочей ванне приготовить новый раствор и вести никелирование следующих партий деталей.

Раствор, перелитый в запасную ванну, очищают перманганатом калия и, уже очищенным раствором дополняют рабочую ванну.

Стараются поддерживать возможно большую поверхность анодов с тем, чтобы не допустить их пассивирования. Для этого вешают на стенках ванны, параллельных оси барабана, никелевые листы, частично уже использо-

ванные в стационарной ванне, а, следовательно, с сильно развитой поверхностью. Вышеприведенный способ позволяет никелировать $\sim 0,5$ млн деталей для мотоциклов без брака.

Применение трех органических добавок может показаться ненужным усложнением процесса, так как в стационарные ванны КГ-67 вводится лишь одна эксплуатационная добавка под названием DF-bis, которую многие хвалят. Но это ошибочное мнение. При введении лишь DF-bis трудно поддерживать требуемое соотношение отдельных блескообразующих составляющих, так как их расход при обработке активированным углем, пергидролом или перманганатом калия весьма не одинаков.

Отметим, что такие известные фирмы как «Canning», «Schering», «Riedel», «Hesse», «Langbein — Pfanhauser Werke» и многие другие поставляют блескообразующие добавки к никелевым ваннам в виде двух или даже больше растворов.

В последнее время господствует тенденция экономии материалов и энергии, в связи с чем появились разработки никелевых ванн, бедных солями никеля и совсем не содержащих хлорида никеля, который очень дорог (кроме того, его трудно приобрести).

В Институте точной механики разработана ванна КГН-84, которая содержит 35—42 г/л никеля, что соответствует при пересчете на $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 120—200 г/л.

Очевидно, что при такой концентрации сульфата никеля и полном отсутствии хлорида никеля ванна имела бы слабую электропроводность, что дисквалифицировало бы ее как ванну для обработки во вращающихся устройствах. С целью повышения электропроводности вводились значительные добавки электропроводных солей, среди которых в ПНР широко используются хлориды и сульфаты магния. Так как ванна не содержит хлорида никеля, (а хлориды необходимы для нормальной работы анодов), следовательно необходимо присутствие хлорида магния. Применение хлорида магния вместо хлорида никеля было предложено уже в пятидесятых годах.

Так как ванна КГН-84 предназначена для нанесения блестящих покрытий, то были разработаны блескообразующие добавки Nr и NF, специально для этой ванны (полную информацию можно получить в Институте точной механики).

В ПНР прежде всего сказывается отсутствие совре-

менного оборудования для массовой обработки изделий в барабанах. Заграничные фирмы стараются разработать новые, малые и большие, барабаны разной формы и с разной перфорацией.

Досадным недостатком является отсутствие оборудования польского производства для декоративного хромирования после блестящего никелирования мелких изделий. Нанесение лишь никелевого покрытия не удовлетворяет запросов заказчиков, особенно в случае производства изделий, предназначенных на экспорт.

Глава 13

ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ГАЛЬВАНОПОКРЫТИЙ И НЕКОТОРЫХ ВСПОМОГАТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

Ванны

Изготовителем ваннных устройств, применяемых в гальванических цехах, являются заводы гальванического оборудования Techma — ZUGiL в Визлуныи (ул. Серадска 54, код 98—300).

Чтобы избежать недоразумения, необходимо пользоваться действующим каталогом оборудования для защитных покрытий, изданным Объединением технологического оборудования «Techma». Он содержит между прочим карты на следующее оборудование, интересующее гальванотехников:

1. Ванна для промывки в холодной, теплой и горячей воде с водяным или электрическим обогревом.

2. Ванны для химических и электрохимических холодных, теплых и горячих процессов с водяным или электрическим обогревом.

3. Ванны для химического и электрохимического обезжиривания с водяным или электрическим обогревом.

4. Ванны для воронения стали, электрически обогреваемые.

5. Ванны для хромирования, обогреваемые водой или электрическим током, марок 03 (емкостью 760) и 11 (емкостью 1530 л раствора). Внутри ванна облицована поливинилхлоридом. Температуру 45—55 °С обеспечивают нагреватели в керамической изоляции. Установленная мощность для ванны 03 равна 13,5 кВт и 21,6 кВт для

ванны 11. Для снижения температуры служит титановый холодильник с протоком холодной воды. Токовые шины из медных пластин закрыты специальными изоляторами.

6. Передвижную ванну типа PA07-10.002/01 для перевозки раствора от подготовительного поста к рабочим ваннам. Емкость ванны 450 л, внутри она выложена PCW.

7. Ванны для каскадной промывки в холодной воде.

Другие устройства, производимые в «Techma ZUGIL»

1. Поглотители паров хромовой кислоты для установки в вентиляционных устройствах.

2. Гальванический наклонный барабан типа BGS для всех ванн, кроме хромовых. Масса загрузки 4 кг, двигатель постоянного тока напряжением 12 В, $n=8$ об/мин.

3. Гальванические колокола KG=10, KG=25, KG=50.

4. Гальванические погружные колокола KGZ=30 и KGZ=50.

5. Титановые корзины широкого ассортимента шириной 200 или 300 мм, длиной 720—1945 мм.

Оборудование, разработанное в Институте точной механики

В каталоге имеются карты по этому оборудованию, разработанному в Институте точной механики в Варшаве, в том числе на:

1. Воздушный фильтр с сушителем, типа FPO-1 высотой 400 мм, шириной 130 мм, массой 3 кг. Степень осушки достигает 99,9 %.

2. Фильтр FP-8 высотой 484 мм, диаметром 256 мм, массой 18,8 кг.

3. Фильтр для гальванических ванн FG-Sm производительностью 6000 л/ч с фильтрующими вставками типа свечи, диска и мешка. Масса в сухом состоянии достигает 60 кг, потребляемая мощность 0,55 кВт.

4. Двухколоночный фильтр для гальванических ванн типа FG-Dm с номинальной производительностью 13500 л/ч. Можно отключать одну колонку без остановки работы второй. Благодаря этому замена вкладышей может происходить во время процесса фильтрования. Масса фильтра 115 кг.

5. Фильтр для гальванической ванны типа FG-M, со-

стоящий из двух основных агрегатов: фильтрующего и насосного. Фильтр монтируют на ванне с помощью захватов. Общая масса 8,5 кг, максимальная производительность 780 л/ч. Фильтрующие элементы изготовлены из микропористого поливинилхлорида. Отбираемый из ванны раствор перекачивает центробежным насосом через фильтр. Мощность двигателя насоса 0,03 кВт.

6. Измеритель покрытия SK-2 для измерения толщин немагнитных покрытий до 700 мкм на стали и чугуне и для измерения толщины никелевого покрытия до 40 мкм. Для предварительной механической очистки и шлифования мелких и средних изделий в Институте точной механики разработано вибрационное устройство UW-100 M, а также ротационная машина WR-350. Для этих устройств производятся наждачные круги на керамической или пластмассовой связке.

Источники тока и измерительные устройства

Для питания гальванических ванн необходим большой ток при относительно малом напряжении. Большинство гальванических процессов проводят при напряжении от нескольких до 20 В.

Немногие специальные процессы, например анодирование в органических кислотах или так называемое твердое анодирование, требуют напряжения от нескольких десятков до 120 В.

В качестве источника тока ранее служили динамо-машины, а теперь — выпрямители. Большой популярностью пользуются селеновые выпрямители. Эти выпрямители имеют большие размеры и хорошее сопротивление кратковременным перегрузкам. Вместо них сейчас применяют полупроводниковые выпрямители (на диодах), сначала германиевые, а позже кремниевые. Последняя новость — тиристорные выпрямители, очень дорогие для средней гальванической мастерской. Чаще всего применяют выпрямители на кремниевых диодах.

В некоторых мастерских встречаются еще селеновые выпрямители, однако предусмотрительные их владельцы должны думать о других решениях, так как в случае повреждения селеновых пластин возможности приобретения новых нет.

Самым эффективным является оборудование каждой токовой ванны своим собственным выпрямителем с плавной регулировкой. По мере возможности такой выпрями-

тель помещают здесь же, благодаря чему можно избежать напрасных потерь тока. В гальванических мастерских старого типа источники тока помещали в отдельном помещении, что заставляло подводить ток к отдельным ваннам с помощью медных или алюминиевых шин длиной от нескольких до десятков метров. Это было вызвано необходимостью исключить вредное воздействие паров, выделяемых гальваническими ваннами, на источники тока, которые устанавливали в отдельном помещении. Производимые в настоящее время выпрямители приспособлены к работе в промышленных помещениях с ваннами, что не следует понимать как полную свободу в установке выпрямителей, так как обрызгивание разъедающими растворами уничтожит после определенного времени даже самую солидную антикоррозионную защиту. Возле выпрямителя должно быть свободное пространство с целью облегчения охлаждения. Выпрямитель не должен быть установлен рядом с ванной горячего раствора или возле сушилки.

Если ванна имеет индивидуальное питание от своего выпрямителя, то достаточно измерительных приборов, являющихся принадлежностью выпрямителя и не нужен регулировочный реостат, характерный для гальванических цехов старого типа.

Если от одного выпрямителя питается несколько ванн, то на каждую из них должны быть контрольные приборы и регулировочный реостат. Это настолько неудобно, что если одна из ванн уже загружена и работает, например под током 300 А, то пуская в работу другую ванну, питаемую током от этого же выпрямителя, мы получим снижение тока в первой ванне, например, до 270 А и, следовательно, необходима корректировка с помощью реостата.

Наибольшие трудности возникают тогда, когда от того же источника питаются ванны с довольно разными токовыми параметрами. Ванна для электролитического обезжиривания создает, как правило, основную нагрузку на выпрямитель и, если мы включим ее в ходе блестящего никелирования, то недооценка необходимости в моментальной подрегулировке тока при никелировании может неблагоприятно отразиться на покрытии.

В мастерских, занятых никелированием и декоративным хромированием, необходимо иметь хотя бы два выпрямителя: один — большей мощности — для обезжирив-

вания и хромирования, другой — меньшей мощности — для никелирования. Во время хромирования не следует проводить обезжиривание.

Весьма много замечаний можно сделать по измерительным устройствам, применяемым в мастерских. Удивительно, но там, где внимание сконцентрировано на автоматизации регулирования температуры ванны, полностью забывают о необходимости контроля силы тока и напряжения.

Для типичных гальванических процессов достаточен класс 2,5 и даже 5 при условии, что приборы соответственно эксплуатируются и проверяются через определенное время. Нередко случается, что гальванотехник, приученный к никелированию регулярно повторяющихся загрузок при 200 А внезапно понимает, что работа не идет. Первое подозрение обычно падает на ванну, однако по наблюдении за ней это предположение может быть исключено и тогда возникает трудная ситуация для обслуживающего персонала этой ванны. В конце концов может оказаться, что амперметр дает совершенно ошибочные показания, например, из-за повреждения шунта.

Большим неудобством для обслуживающего ванну персонала является необходимость использования 1000-А амперметром, если ванна требует значительно меньшего тока, например, только 150 А. Амперметр может быть не очень точен и давать в начальном диапазоне шкалы большие погрешности, чем в среднем и в конце шкалы.

Весьма целесообразно установить здесь счетчик ампер-часов, особенно в случае электролитов с узко ограниченным выходом по току. Типичным примером этого является серебрение в цианидных ваннах, для которых счетчики имеют шкалу прямо в граммах. Это стало возможно потому, что выход по току классических ванн для серебрения достигает 100 % и, следовательно, при 1 А·ч осаждается 4 г серебра. Это обстоятельство очень помогает в расчете расхода серебра и доз блескообразующих добавок.

Для других процессов счетчики имеют шкалу в ампер-часах; что может пригодиться, когда известен выход по току для данного электролита. (Для никеля выход по току в среднем 90 %).

В случае применения современных электролитов для нанесения блестящих покрытий дают обычно расход блескообразующих добавок в пересчете на количество

ампер-часов нагружения данной ванны и это является основой для конструирования автоматически действующих дозирующих устройств, поставляемых вместе со всем автоматом.

В гальванических мастерских можно обойтись и без таких сложных дозаторов, а скорее — доверять опыту гальванотехника.

Подвески для нанесения гальванопокрытий

Изделия подвешивают на проволоке только в том случае, когда изготовление специальных подвесок не окупается, например, при подвеске случайно встречающихся в практике гальванической мастерской изделий, предназначенных для покрытия в ваннах, не вызывающих специальных затруднений.

При функциональном же хромировании в каждом случае необходимо старательно анализировать способы крепления и подвески.

При покрытии мелких деталей, непригодных для обработки во вращающихся устройствах, применяют комбинированный способ крепления, заключающийся в составлении из ряда изделий соответственно длинных связей, которые затем растягивают на прямоугольных или квадратных рамах, оборудованных зажимами.

При серийных работах необходимы подвески. Форма подвесок, выбор соответствующего материала, расчет сечений — все это требует серьезного рассмотрения и практической проверки. Часто подвеска, выполненная с очень высокой скрупулезностью, в эксплуатации обнаруживает ряд недостатков. Причиной этому могут быть ошибки в конструкции подвески или изменение технологии. Например, подвеска, вполне пригодная для матового никелирования при 1 А/дм^2 , может вызывать большие затруднения при переходе на современную технологию блестящего никелирования при 5 А/дм^2 .

Размеры подвески следует соразмерять с ванной: их длина зависит от глубины ванны. Изделия, подвешенные на самых нижних крючках, должны находиться по крайней мере на 5 см выше вспомогательных труб, продолженных по дну ванны. Над изделиями, расположенными на самом верху, должен быть, по крайней мере, 5-см слой раствора. При интенсивном перемешивании ванны волнение ее зеркала может быть столь сильным, что 5-см слой может оказаться недостаточным.

Остальные размеры подвески должны соответствовать длине штанг и межэлектродному расстоянию. Расстояние между подвешенными в ванне изделиями и анодами должно быть по крайней мере 5 см. Ширина подвески, измеряемая вдоль катодной штанги, должна быть согласована с формой обрабатываемых изделий и длиной штанги с учетом полного использования пространства ванны.

Вид подвески выбирают в зависимости от формы и величины изделия, предназначенного для гальванической обработки. Несколько типичных примеров приведено на рис. 14.

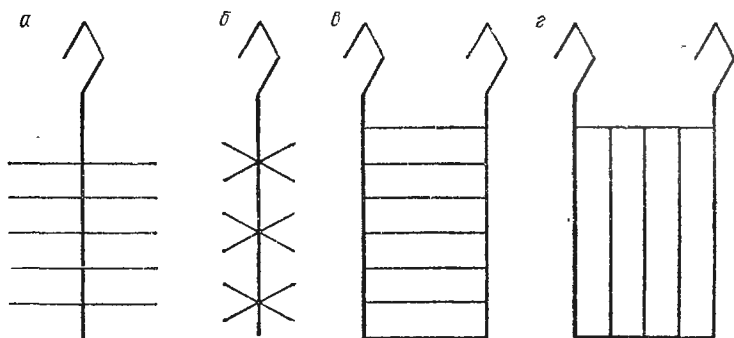


Рис. 14. Типичные подвески

Подвески *а* и *б* имеют по одному контактному крюку, подводящему ток, необходимый для обработки всех изделий, закрепленных на данной подвеске. Подвески *в* и *г* имеют по два токоподводящих крюка и, следовательно, по каждому из них, если они одинакового сечения, проходит половина потребляемого тока.

Катодные крюки должны быть изготовлены с особой тщательностью, так как слабый контакт подвески с катодной штангой значительно осложняет ход процесса нанесения покрытия. Наилучшим материалом для крюков является медь. Большое значение имеет форма крюка, который должен иметь возможно большую поверхность контакта с катодной штангой.

В ваннах, перемешиваемых воздушной струей, подвеска должна быть закреплена на штанге довольно же-

стко, так как сильное перемешивание раствора в ванне приводит к колебанию всей подвески. На рис. 15 приведена типичная форма катодного крюка.

Навешивание на катодной штанге и снятие подвески

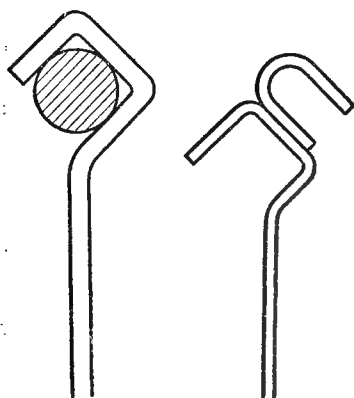


Рис. 15. Правильная форма катодного крюка

Рис. 16. Скоба, облегчающая установку и съёмку подвесок

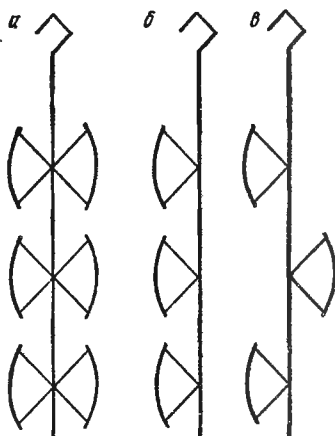


Рис. 17. Способы размещения изделий на подвесках

после окончания гальванической обработки очень затруднено без специального захвата, тем более, что при большом токе крюки сильно нагреваются. Следовательно, необходимы специальные захваты, приваренные к крюкам (рис. 16).

Одной из труднейших проблем является правильное расположение контактов-держателей, поддерживающих изделия на подвеске. Держатель не должен касаться предназначенной к нанесению покрытия поверхности детали и должен обеспечить изделию положение с равномерным распределением тока.

Если требования относительно толщины покрытия и внешнего вида относятся только к одной стороне изделия, то подвеска может иметь конструкцию, приведенную на рис. 17, а, где плотное размещение изделий экономически оправдано. Конструкции б и в технически более полезны, так как линия тока имеет доступ к обеим сторонам изделия.

Контакты-держатели изготавливаются из проволоки или стальной полосы, часто из сплавов меди соответствующей упругости, например, из бериллиевой или фосфористой бронзы. Их крепят к корпусу подвески посредством сварки, пайки, клепки или болтовых соединений. Первые два способа дают соединение без щелей, что полезно при изолировании, но трудоемко в случае необходимости замены изношенных или поврежденных держателей новыми. Для болтовых соединений применяют болты и гайки из коррозионностойкой стали.

Правильное размещение контактов-держателей на корпусе подвески требует неоднократных длительных попыток в условиях мастерской. Теоретическое решение должно быть подтверждено результатами замеров толщины покрытия на деталях, обработанных на данной подвеске.

При малых сериях и большом разнообразии изделий часто применяют универсальные подвески, например, известные повсеместно «лестницы», рамки и т. д., на которые изделия навешивают свободно, и следовательно, существует тенденция к их соскакиванию в сильно перемешиваемых воздухом ваннах.

Конструкционные материалы для подвесок. У меди очень высокие электрические свойства, она хорошо механически обрабатывается и паяется.

Латунь — более твердый и упругий материал по сравнению с медью, что имеет большое значение при изготовлении упругих контактов. Несмотря на большое содержание в ней меди электропроводность латуни относительно мала, что ограничивает применение этого металла для изготовления устройств для обработки изделий с большой поверхностью, требующей тока порядка сотен и даже тысяч ампер.

Обычная сталь — очень хороший по механическим свойствам материал, однако слабая электропроводность и подверженность коррозии ограничивают возможности его применения для гальванических подвесок. Из стальной проволоки или полосы изготавливают пружинные контакты в подвесках, не подвергаемых нагружению большим током.

У коррозионностойкой стали очень высока химическая стойкость, высокие механические свойства, но малая электропроводность, что является серьезным недостатком. Несмотря на плохие электрические свойства

коррозионностойкую сталь широко применяют для контактов-держателей. Это объясняется, главным образом, большим химическим сопротивлением. Современная технология предусматривает удаление покрытий с подвесок каждый раз после окончания цикла обработки. Так, например, подвески, применяемые для нанесения многослойных — медьникельхромовых — покрытий «приобретают» на контактах-держателях покрытие толщиной в несколько десятков микрон уже после однократного использования. Покрытые такой толстой коркой держатели становятся хрупкими, что требовало бы частых ремонтов подвески. Лучше всего удалять покрытие с подвесок перед их повторным использованием. Для этого служит специальная ванна с раствором, снимающим покрытия, но не разрушающая коррозионностойкую сталь.

Фосфористую бронзу успешно применяют для изготовления держателей из-за упругости, легкости механической обработки и хорошей паяемости. По электропроводности бронза значительно уступает меди (табл. 17).

Свинец как конструкционный материал подвесок чрезмерно мягок, однако из него изготавливают элементы подвесок — вспомогательные аноды при хромировании.

Большая стойкость свинца в серной и хромовой кислотах используется при изготовлении подвесок для электролитической полировки.

Алюминий — основной материал из которого изготавливают подвески для анодирования алюминиевых сплавов, (см. гл. 10). По стойкости в агрессивных растворах применяемые в гальванотехнике коррозионностойкая сталь и титан много лучше других материалов, однако электропроводность их по сравнению с медью и алюминием очень низка. (см. табл. 17).

ТАБЛИЦА 17

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ МЕТАЛЛОВ ПО СРАВНЕНИЮ
С ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬЮ МЕДИ

Материал	γ_{Me}/γ_{Cu} %	Материал	γ_{Me}/γ_{Cu} %
Алюминий	60	Фосфористая бронза	18
Латунь	25	Коррозионностойкая сталь	2,3
Обычная сталь	12	Титан	3,1

Допустимые токовые нагрузки проводников из разных материалов, как правило, значительно выше приводимых в таблицах для электротехников. Ориентировочно можно принять, что они равны: для меди 5—6, для алюминия 3—4, для латуни 2—3, для обычной стали 1—1,5 и для коррозионностойкой стали $\sim 0,5$ А/мм². Для проводников под дном ванны допустимая токовая нагрузка может быть в два или даже три раза больше. Допустимые токовые нагрузки, относящиеся к подвескам, нельзя рекомендовать для подсчета токовых нагрузок прочего оборудования гальванических цехов (см. соответствующие государственные стандарты и отраслевые нормы, нарушение которых недопустимо).

Часто наблюдается чрезмерный нагрев деталей, контактирующих с катодной штангой. Работники мастерской имеют обыкновение поливать их водой. Причиной чрезмерного нагрева может быть загрязнение штанги или держателя, а также плохой контакт.

Изоляция гальванических подвесок. С экономической и технической точки зрения на подвески наносят покрытия из стойких к истиранию и кислотоупорных материалов, имеющих хорошую адгезию с подложкой и выдерживающих температуры, применяемые в данной технологии. Хорошим и дешевым изоляционным материалом является пластифицированный поливинилхлорид, высокостойкий к действию кислот и оснований.

Подвеска предназначенная для изоляции, должна быть со скругленными кромками, так как на острых кромках изоляционный слой будет значительно тоньше. Перед изоляцией подвеску обезжиривают и подвергают травлению. Очень хороший способ подготовки поверхности — пескоструйная обработка. Сухие подвески, покрытые сначала вязким подслоем, обеспечивают хорошую адгезию с полихлорвинилом. Сушат подслои сначала 1 ч при комнатной температуре, затем ~ 40 мин в печи при 180—190 °С. Нагретые подвески покрывают пастой из поливинилхлорида (PCW) методом погружения. После нанесения пасты необходимо ее подвергнуть без промедления желеобразованию (полимеризации) при ~ 180 °С в течение $\sim 0,5$ ч. После остывания подвеску доводят до эксплуатационного состояния удаляя острым ножом с контактной поверхности покрытие.

Недостатком покрытий из поливинилхлорида является их чувствительность к действию органических раство-

рителей в особенности тетрахлорэтилена, имеющего довольно высокую (121°C) температуру кипения.

Значительно проще изоляция с помощью полиэтилена высокого давления. Очищенные и предварительно нагретые подвески быстро погружают в порошок полиэтилена, насыпанный, например, в плоский ящик. После остывания проводят $\sim 0,5$ -ч желеобразование при 130°C . Полиэтилен очень широко применялся для изоляции подвесок, однако к его недостаткам следует отнести недостаточную адгезию с поверхностью подвески.

Применение титана в гальванотехнике

Титан еще недавно относили к редким металлам, несмотря на то, что в земной коре он присутствует в значительном количестве. Основная причина небольшого распространения этого металла — высокая стоимость. Плотность титана $4,5 \text{ г/см}^3$, его относят к легким металлам.

В гальванотехнике используют, в основном, сопротивление титана коррозии. Поверхность титана постоянно покрыта пассивным слоем самовосстанавливающихся оксидов. Этот слой обладает изоляционными свойствами и предупреждает осаждение покрытия. Этим титан схож с алюминием. Слой оксидов на титане столь тонок, что при упругом контакте этого металла с другим он может стать токопроводящим. С учетом этого титан можно использовать для изготовления гальванических подвесок.

Недостаток титана — довольно слабая электропроводность, что заставляет применять проводники большего сечения. На практике пользуются правилом, по которому максимальная нагрузка по току не должна превышать $1,0 \text{ А/мм}^2$ над зеркалом ванны и 5 А/мм^2 в ванне.

Повсюду пластмассовые анодные ящики заменены титановыми корзинами. Установлено, что титановые корзины, наполненные кубиками или кусками никеля, лучше катаных или литых анодов. Титановые корзины находятся в повседневном использовании на предприятиях, применяющих современные гальванические процессы. Широкое применение титановых корзин есть результат следующих их преимуществ: полное использование материала анодов, большая активная поверхность анода, легкость заполнения корзины, плотное прилегание анодных мешков к поверхности корзины.

На предприятиях «Техма ZUGiL» в Велуни производятся титановые корзины 22 типоразмеров. заинтере-

сованные этим вопросом специалисты, испытывающие потребность в таких корзинах могут прямо обратиться на предприятие по изготовлению гальванического и лакировочного оборудования в Велуны.

При использовании титановых корзин следует наполнять их выше верхней кромки деталями, подвергаемыми гальванической обработке. В том случае, когда какой-нибудь участок изделия находится вблизи пустой части корзины, может значительно возрасти напряжение на стенках корзины, которое приведет к коррозии. Анодный шлам, скапливающийся на дне корзины надо изолировать от ванны анодными мешками, желательно двойными, выступающими над зеркалом ванны на ~ 10 см.

Титановые корзины применяются, прежде всего, в электролитах никелирования и кислого блестящего меднения. В стандарте ПНР рекомендуется изготавливать кубики с ребром 25 мм для наполнения ими корзин.

Титан чувствителен к воздействию соединений фтора и, следовательно, он не пригоден для фторборатных ванн. Поэтому при титане не следует добавлять в никелевую ванну борфтористоводородную кислоту.

В специальной литературе встречается упоминание о применении титановых платинированных анодов взамен платиновых. Такие аноды из листа, проволоки или рифленого материала, электролитически покрывают 2-мкм слоем платины; они могут определенное время заменять платиновые аноды. Есть разные методы платинирования титана более толстым и плотным слоем, однако это мало интересует работников мастерских. О возможности использования титана для изготовления составных деталей гальванических подвесок см. в гл. 13.

Наиболее широко применяют титановые подвески при анодировании алюминиевых сплавов в серной кислоте. Подвески из алюминиевых сплавов требуют удаления анодного покрытия после каждого применения, тогда как титановые можно использовать многократно.

Высокая стоимость титана заставляет искать промежуточное решение, заключающееся в применении смешанных конструкций, в которых используются алюминиевые и титановые элементы.

Все рамы и крюки изготавливают из алюминия, а зацепы — из титана. Алюминиевые элементы — кроме крюков — изолируют соответствующим материалом, например, полиэтиленом.

Промывка

Промывка рассматривается во многих мастерских как второстепенная операция, не влияющая существенно на ход технологического процесса.

В действительности пренебрежение промывкой может привести к появлению брака, часто неисправимого. Например, небрежная промывка после латунирования приводит к образованию поверхностной сыпи в виде ржавых пятен, значительно ухудшающих вид готового изделия. Следствием плохой промывки после никелирования изделий, назначенных к хромированию, — опасность загрязнения хромовой ванны сульфатами и нарушение оптимального соотношения концентраций хромового ангидрида и серной кислоты.

Недостаточная промывка хроматированных цинковых и кадмиевых покрытий может свести на нет весь окрашивающий эффект хроматирования. На стальных изделиях, черненых в горячих щелочных ванах, при недостаточной промывке в порах остаются частички отвердевшей массы, приводящей к образованию белого налета во время складирования. Это — лишь немногочисленные примеры последствий слабой промывки. На практике их сравнительно больше.

Иногда даже тщательной промывкой водой не удается добиться требуемых результатов, так как из глубоких щелей в основном материале, из подвесок с поврежденным изоляционным покрытием, из сварных швов полное устранение остатков электролита довольно затруднено или просто невозможно.

Обычным недостатком является чересчур кратковременная промывка, вытекающая из желания работников мастерской повысить производительность или просто из незнания дела. Часто промывка длится меньше секунды. Надо видеть, что на поверхности изделий, вынутых из ванны, например, для меднения осталось много раствора, в особенности на изделиях сложной формы. После передачи изделий в промывочную ванну остатки раствора ванны диффундируют к слоям воды, прилегающим к изделиям до тех пор, пока не наступит выравнивание концентрации составляющих в контактных слоях.

Процесс диффузии протекает довольно медленно, однако его можно ускорить перемешиванием промывочной ванны сжатым воздухом при одновременном непрерыв-

ном добавлении свежей воды. Так или иначе промывка должна длиться не доли, а по крайней мере десятки секунд.

Самая простая ванна для промывки — металлический или пластмассовый резервуар с водой. Промывают изделия погружая их в воду, причем рекомендуется перемещение изделий с целью ускорения диффузии. Это очень примитивное устройство, весьма отдаленное от современных требований гальванотехники.

Лучшим решением является резервуар с перемешиванием воды сжатым воздухом. Перемешивание заметно ускоряет диффузию, однако отсутствие замены промывочной воды является большим недостатком.

Промывочные одноступенчатые ванны старого типа имели ввод и вывод воды, однако с экономической точки зрения они не отвечали следующим требованиям: вода в промывочной ванне должна иметь

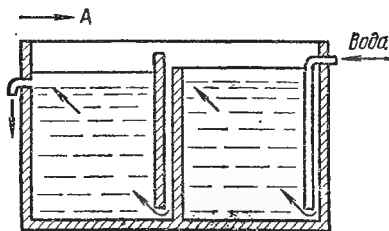


Рис. 18. Схема каскадной моечной ванны (A — направление промывки)

гарантированное турбулентное движение; вода должна вводиться снизу, а выводиться переливом с другой стороны; протекание воды через промывочную ванну не должно быть непрерывным.

Предпочтительна многоступенчатая промывка в так называемых каскадных ваннах. Схема двухступенчатой промывочной каскадной ванны приведена на рис. 18. Вода подается противотоком к движению промываемых изделий.

Если негде установить каскадную, то необходимо ограничиться одноступенчатой промывочной ванной, оборудованной добавочным устройством для промывки душем, только при извлечении изделий из ванны.

Промывочные ванны для улавливания. После нанесения гальванического покрытия подвески с изделиями вынимают из ванны и выдерживают над зеркалом ванны с целью стекания раствора электролита с поверхности изделий и подвески. Рекомендуется при этом качание подвески для более полного стекания жидкости в рабо-

чую ванну. Затем подвеску переносят в промывочную ванну улавливания, установленную рядом с основной ванной.

В промывочной ванне улавливания постепенно накапливаются компоненты гальванической ванны и она превращается в сильно разбавленную основную ванну. Раствор, находящийся в промывочной ванне, можно использовать для пополнения основной.

Уровень ванн, работающих при повышенных температурах, постоянно снижается в результате испарения. Вместо воды можно для долива использовать раствор из ванны улавливания.

Труднейшим делом является использование раствора ванны улавливания для пополнения ванны, работающей при комнатной температуре, как возникает преимущественно определенный избыток раствора в промывочной ванне, и необходима довольно сложная процедура испарения промывочной ванны улавливания.

Промывка характеризуется рядом выгод вследствие значительной экономии материалов, однако она имеет и определенные недостатки.

В промывочных ваннах накапливаются не только полезные вещества, но и загрязнения, которые непрерывно возвращаются в основную ванну при восполнении потерь ванны в растворе.

Со временем концентрация загрязнений может достигнуть уровня, заметно ухудшающего качество покрытий. Ярким примером этого является накопление продуктов распада блескообразующих добавок в никелевой ванне. После длительной эксплуатации недостаточно уже фильтрации через активированный уголь, необходимы более радикальные средства, что рассмотрено более подробно в гл. 4.

Межоперационная промывка влияет не только на качество покрытий, но и на поддержание чистоты гальванической ванны.

Небрежная промывка, например, после меднения, загрязняет никелевую ванну медью, что не выявляется сразу после передачи подвески от одной ванны к другой, а лишь когда концентрация меди достигнет критической величины. Отсюда возникает беспокойство в подходе к процессу промывки и обслуживающего ванны персонала, что заставляет вмешиваться специалистов, стоя-

ших перед трудной проблемой обнаружения причин брака.

Сокращение времени промывки — самообман, так как после достаточно длительной эксплуатации возникают серьезные технические неполадки.

Фильтрация гальванических ванн

Одной из причин шероховатости покрытия является загрязнение ванны механическими частицами, по крайней мере часть которых попадает в покрытие, заметно ухудшая его качество. Само помещение гальванической мастерской — основной «поставщик» пыли с полировочных и шлифовальных станков, ящиков с опилками для сушки и т. д. Следовательно, установки для механической подготовки поверхности должны находиться за пределами помещения с гальваническими ваннами.

В самих ваннах основным источником механических загрязнений является анодный шлам, поступающий прямо с анода или через поврежденные анодные мешки. Часто случается, что мешки, не имеющие никаких повреждений, пропускают анодный шлам, так как изготовлены из ткани с очень большими порами. В таких случаях следует заменить их мешками из более плотной ткани, а если это невозможно, то двойными анодными мешками.

Плохо очищенная поверхность предметов может нести остатки полировальных паст, металлические частицы и другие загрязнения, снижающие чистоту ванны.

Предупреждение загрязнения очень важно, однако оно не освобождает от проведения фильтрации ванны.

Фильтрацию с целью устранения механических загрязнений можно использовать и для удаления вредных органических веществ, что очень важно при использовании ванны с блескообразователями, которые со временем разлагаются, а продукты разложения вредно влияют на качество покрытий. Процедура очень проста, так как достаточно обеспечить фильтр веществом, действующим селективно, т. е. поглощающим вредные и не поглощающим полезные составляющие.

Одним из таких веществ, широко применяемых в ПНР, является пылевидный активированный уголь «Carbopol S-extra», требующий специальных мер предосторожности, пренебрежение которыми может привести к значительной шероховатости покрытий.

Нельзя пылевидный уголь вводить прямо в рабочую ванну, так как мелкие частицы его трудно удалить из анодных мешков и стенок ванны. Постепенно отрывающиеся пылинки углерода встраиваются в покрытие, особенно в интенсивно перемешивающейся ванне. Практичнее всего воспользоваться фильтрационным насосом и активированным углем: с целью образования кашицы уголь перемешивают с небольшим количеством воды, хорошо увлажняя всю массу, затем добавляют больше воды и тщательно перемешивают, пока не получится взвесь, эту взвесь пропускают через оба фильтрующих змеевика и проводят фильтрацию в замкнутом контуре до тех пор, пока вся взвесь не осядет на его перегородке, а вода, остающаяся в установке, не будет иметь следов угля; после такой подготовки подключают фильтрационный насос к гальванической ванне.

Фильтрационные устройства

В главе, рассматривающей гальваническую оснастку, приведена краткая характеристика фильтрующих устройств, спроектированных Институтом точной механики.

Длительное время было много нареканий на фильтрующие насосы производства ПНР. Большинство рекламаций касалось неправильной работы из-за дефектов конструкции, плохого исполнения и низкой стойкости материалов. В последнее время вложено много труда с целью улучшения работы насосов. Приобретение фильтрационного насоса — серьезный шаг, и перед принятием решения необходим совет из Института точной механики.

Многие слабо оборудованные мастерские не в состоянии позволить себе покупку фильтрационного насоса и должны остановиться на простых устройствах, изготовленных собственными силами.

Самым простым устройством является деревянная рама с растянутым на ней куском фильтрующего материала, который может служить многие годы и при составлении свежей ванны и для периодической фильтрации ванны.

Некогда популярным фильтрующим материалом было льняное полотно, в настоящее время применяются ткани из поливинилхлорида, нейлона, дакрона и т.д. Каждую из этих тканей необходимо предварительно очищать, так как пренебрежение этой операцией может привести к неприятным поверхностным дефектам на покрытиях, осо-

бенно часто встречаемым в ваннах с блескообразующими добавками.

Из тканей необходимо устранить разные добавки, применяемые для их аппетита. С этой целью ткань стирают $\sim 0,5$ ч в воде, содержащей тринатрийфосфат (30 г/л) и карбонат натрия (20 г/л), при температуре не выше 60°C , так как ткань из поливинилхлорида после воздействия кипящей воды становится жесткой. После стирки необходимо ее тщательно прополоскать. Постепенно в ткани накапливаются разные соли, которые затрудняют фильтрацию. После 2 ч замачивания ткани на раме в теплой воде на поверхность фильтрующей ткани пускают сильную струю воды (этого достаточно для возвращения ткани фильтрующей способности).

Если необходимо в мастерской фильтровать разные ванны, например, содержащие медь или никель, то лучше всего иметь отдельные рамы с тканью для каждой ванны.

Анодные мешки. Как уже упоминалось, одна из причин шероховатости покрытий — анодный шлам, попадающий в ванну с поверхности анодов, или проникающий через поры анодных мешков.

Мешки из фильтрующей ткани РСВ (поливинилхлорид) во многих случаях очень пористы и пропускают много шлама, в особенности в сильно перемешиваемых ваннах. Если мы не располагаем более плотной тканью, то надо применять вдвоенные мешки из этой ткани. Шить мешки надо нитями с высоким сопротивлением к воздействию электролита, например, найлоновыми. Длина мешков должна быть такой, чтобы после подвешивания на анодной штанге с помощью тесьмы верхняя кромка мешка выступала бы над зеркалом ванны на ~ 10 см.

Свежеприготовленные мешки необходимо стирать как описано выше. Во время эксплуатации необходимо через определенное время просматривать мешки и заменять поврежденные мешки на новые, старательно выстиранные.

Декантация

Декантация — разновидность промывки осадка, заключающаяся в том, что после выдержки до осаждения осадка на дне резервуара осторожно сливают прозрачную жидкость и затем добавляют определенное количество воды, тщательно перемешивают и оставляют до повторного выпадения осадка. Эта операция повторяется, как правило, многократно. Для декантации сначала берут обычную во-

ду, а в конце процесса — деминерализованную или дистиллированную.

Примером практического использования декантации является удаление шлама, скапливающегося на дне ванны для щелочного лужения. Ванну оставляют в покое на ночь, светлый раствор сливают осторожно в запасную ванну, а оставшийся осадок на дне промывают методом декантации по крайней мере несколько раз. Осадок из ванны удаляют стальным совком, а светлый раствор возвращают в рабочую ванну. Небольшое количество оставшегося на дне осадка не вредно.

Не рекомендуется при этих операциях использовать фильтрующий насос, так как осадок, скапливающийся на дне ванны, настолько мелкозернист, что может забить все поры в фильтрующих вставках.

Глава 14

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ И ГИГИЕНА ТРУДА В ГАЛЬВАНИЧЕСКОЙ МАСТЕРСКОЙ

Общие замечания

Работники гальванических мастерских подвержены воздействию весьма вредных и токсичных соединений.

Каждый работник гальванической мастерской должен получить инструктаж и предупреждение об опасностях, связанных с его работой, что должно быть зафиксировано в соответствующих документах. Работники гальванических мастерских должны проходить регулярный медосмотр и без согласия врача не могут выполнять некоторые операции.

Помещения гальванических мастерских должны отвечать условиям, предписанным определенными службами. Основным условием является активная вентиляция. Часто встречается исправно действующая вытяжная установка при полном отсутствии приточной. Воздух, поступающий в помещение через щели в окнах и дверях, не уравнивает убыли, вызванной вытяжкой, в связи с чем образуется сильное разрежение, вредное для человека.

Часто на практике стараются кроме уже действующих ванн подключить еще ряд и других установок под

общую вытяжку, при этом без увеличения мощности вентиляторов. Результатом этого является недостаточный отсос из всех ванн, что может привести к превышению максимально допустимой концентрации вредных веществ в воздухе, окружающем рабочее место.

В гальванической мастерской недопустимы прием пищи и курение. Гальваническая мастерская должна иметь помещения для переодевания, мытья, приема пищи, курения.

Во время перерывов в работе ванны следует прикрывать крышками. Во время длительных перерывов, например, ночью вентиляция обычно выключается и из ванн, несмотря на их прикрытие, выделяются вредные испарения. Перед входом в помещение с ваннами следует включить вентиляционную установку, причем выключатель должен быть снаружи помещения. Только после 15-мин вентиляции можно войти в помещение, снять крышки с ванн и приступить к работе.

Составление ванн

Цианидные ванны составляют из солей, отвешенных в кладовой для хранения отравляющих веществ. Весовщики должны быть в защитной одежде, резиновых перчатках и масках. Взвешивание следует производить под вытяжкой. Отвешенные цианиды растворяют в гальванической мастерской в ваннах при включенной вентиляции. Корректировка цианидных ванн может проводиться только квалифицированным персоналом.

При составлении кислых ванн необходимо придерживаться известного основного правила: кислота вливается в воду, а не наоборот!

Металлы, применяемые в гальванотехнике

В гальванотехнических мастерских металлы применяются в виде цинковых, кадмиевых, медных, свинцовых, никелевых, серебряных, латунных, оловянных и стальных анодов.

В соответствии с общим правилом аноды следует очищать мокрым способом. При сухой очистке образуется пыль, легко попадающая в человеческий организм.

Свинец и его соединения исключительно токсичны, воздействуют на нервную систему и кровь. Острое быстрое отравление свинцом в гальванических цехах довольно редко, чаще наблюдается медленное отравление, в осо-

бенности у людей, занятых электролитическим свинцеванием. Замедленное отравление свинцом приводит к малокровию. На деснах возле зубов образуются серые свинцовые рубцы, наступает общее ослабление организма, человек худеет, теряет аппетит. Основное условие для лечения — перерыв в работе со свинцом.

Кадмий и его соли могут попадать в организм в виде пыли при очистке анодов, взвешивании и пересыпке соединений кадмия, а также при вдыхании паров.

К типичным признакам начальной стадии отравления кадмием относится так называемое кадмиевое кольцо желтого цвета, образующееся на шейках зубов. Замедленное отравление вызывает головную боль и головокружение, боль в грудной клетке и кашель, портит зубы. Пыль сульфата или оксида кадмия приводит к язвам носовой перегородки.

Металлический цинк не опасен для человеческого организма, однако соединения цинка вызывают раздражение слизистых оболочек глаз и верхних дыхательных путей. Оксид цинка (цинковые белила) поставляется в виде мелкого, легко пылящего порошка. При работе с ним рекомендуется носить противопыльную маску, попадая в организм через органы дыхания, он вызывает колит и гастрит.

Более опасно воздействие хлорида и сульфата цинка, могущее привести к образованию язв желудка и кишечника.

Медь и ее соли могут попасть в человеческий организм в виде пыли вдыхаемой при чистке анодов и токовых штанг, а также при пересыпке соединений меди. Частое соприкосновение с соединениями меди приводит к замедленному отравлению, проявляющемуся в общей усталости, кишечных заболеваниях, потере веса. Пыль меди может вызвать так называемую медную горячку, характеризующуюся металлическим сладковатым вкусом во рту, жжением слизистых оболочек, а также сухостью в горле.

Сульфат меди, попадая в полость рта, разъедает слизистую оболочку, на которой появляются характерные зелено-голубые язвы.

Никель и его соединения, как правило, считаются не вредными для человеческого организма, однако у некоторых рабочих, обслуживающих никелевые ванны, появляется кожная болезнь, называемая никелевой экземой. Их необходимо перевести на другое рабочее место.

Металлическое олово практически не вредно, однако присутствующий в олове в виде загрязнения свинец оказывает свое отрицательное воздействие.

Хлорид олова может вызвать раздражение кожи (жжение, покраснение).

Ртуть в настоящее время применяют очень редко в виде хлорида или цианида ртути для амальгирования сплавов меди перед их серебрением.

Соединения ртути очень токсичны, острое отравление ими приводит к летальному исходу. При замедленных отравлениях сначала воспаляется полость рта, что проявляется в покраснении и легком кровоточении десен. Затем начинается ртутный невроз, одновременно ухудшается общее физическое состояние.

Хром в гальванических мастерских используется в виде соединений, в основном в виде хромового ангидрида и бихроматов натрия или калия. Соединения хрома действуют, прежде всего, как сильный раздражитель кожи и слизистой оболочки. На коже образуются экзема и нарывы. Пары хромовой кислоты в течение короткого времени приводят к острому воспалению слизистой оболочки носа, что может привести даже в перфорации носовой перегородки.

Вдыхание распыленной хромовой кислоты может привести к повышению кислотности, катару и язве желудка; часты конъюнктивит, воспаление десен и гортани.

Металлическое серебро нетоксично. Широко применяемый нитрат серебра оказывает сильно прижигающее воздействие, дубящее кожу. Пыль нитрата серебра раздражает слизистую оболочку и может вызвать слезотечение. Работа с нитратом серебра может быть причиной так называемой сребрицы, вызванной оседанием серебра на тканях организма, которые приобретают серый цвет с металлическим оттенком вплоть до черного. Это явление — не вредное для здоровья, и его трактуют как «косметический дефект».

Химикаты, применяемые в гальванических цехах

Кислоты. Основными кислотами, применяемыми в гальванических цехах, являются соляная, серная, азотная, фосфорная и плавиковая. Соляная кислота действует раздражающе на слизистую оболочку дыхательных путей и глаз. Сильное действие соляной кислоты вызывает катар дыхательных путей, а также появление нарывов в но-

совой перегородке. В случае попадания соляной кислоты в пищевод (и далее) может наступить прободение желудка, кишечника.

Серная кислота приводит к химическому и тепловому ожогу. Вдыхание паров серной кислоты вызывает сильное раздражение слизистых оболочек. Серная кислота является обезжиривающим соединением, приводящим при попадании на кожу к ее омертвлению. Медленное отравление сопровождается болями, общей слабостью, ослаблением сердечной деятельности, катаром дыхательных путей, повреждением зубов, появлением симптомов астмы.

Азотная кислота приводит к очень болезненным ожогам, трудно и долго заживающим. При травлении металлов образуются оксиды азота, поражающие кровь и нервную систему. Азотная кислота — сильный окислитель; одежда, политая этой кислотой, может загореться. Пары азотной кислоты раздражают слизистую оболочку глаз и дыхательных путей и могут вызвать конъюнктивит и повреждение роговицы, воспаление легких и бронхов, а также отек легких.

Плавиковая кислота действует очень токсично при вдыхании. Она вызывает на коже очень тяжелые и трудно заживающие ожоги, очень вредно влияет на зрение. Плавиковая кислота воздействует на стекло, поэтому запрещено держать плавиковую кислоту в стеклянных сосудах.

Фосфорная кислота менее токсична, чем вышеупомянутые кислоты, но она раздражает и обжигает кожу вследствие обезвоживания тканей.

Основания. Соединения оснований применяются, в основном, для обезжиривания металлов и в качестве составляющих гальванических ванн.

Едкий натр — сильно отравляющее вещество, действующее очень агрессивно на кожу. В особенности опасен ожог глаз: может привести к повреждению глазного яблока и слепоте. Растворы едкого натра размягчают эпидерму, следствием чего является омертвление кожи. Пыль едкого натра и туман над ним поражают слизистые оболочки.

Раствор аммиака поражает дыхательные органы, особенно опасен взрыв баллона с аммиаком. Большая концентрация этого газа в помещении приводит к сильной сердечной недостаточности. Очень опасно поражение глаз раствором аммиака.

Цианидные растворы. Несмотря на огромную токсичность цианидные растворы продолжают применять в гальванотехнике.

Цианиды поставляются в сухом виде в специальных упаковках, обозначенных заметным предупреждающим знаком. Склаживать цианиды необходимо в специальных помещениях, утвержденных соответствующими надзорными организациями. На складе цианидов не разрешается хранить другие материалы, в особенности кислоты.

Особенно опасны цианидные соединения в виде газообразной синильной кислоты, образующейся в результате реакции цианидов с кислотами. Не следует использовать одни и те же промывочные ванны для промывки изделий после цианидных и кислых ванн.

Цианидные соединения поглощаются через дыхательные пути, пищевод и кожу. При остром отравлении наступает поражение дыхательных путей в течение нескольких секунд и заканчивается смертью. При легком отравлении происходит раздражение слизистых оболочек, появляются конъюнктивит, давление в висках и общая слабость. При замедленных отравлениях наступают изменения в крови, появляется потливость, снижается кровяное давление.

Растворители. Когда-то популярные растворители, такие как трихлорэтилен и тетрахлорэтилен, в настоящее время достать трудно и, кроме того, аппаратура для их использования очень дорога и требуется разрешение санитарной инспекции на ее использование.

До недавнего времени широко применяли бензин для предварительной промывки изделий из стали и цветных металлов. Среди многих органических растворителей бензин мало токсичен, однако не в такой степени, чтобы его можно было применять в открытых сосудах, как это часто практикуется в ремесленных мастерских.

Прежде всего бензин очень взрыво- и пожароопасен. Он может также вызвать нарушение работы нервной системы, ожоги кожи, головные боли, раздражение слизистых оболочек и конъюнктивит.

Этилированный бензин из-за содержания в нем свинца не рекомендуется для применения в гальванических мастерских.

Повреждения, ожоги и отравления в гальванических мастерских, требуют квалифицированной врачебной помощи, тем не менее, огромное значение имеет быстрое вмешательство и помощь со стороны коллег, соответственно обученных и имеющих необходимые средства помощи.

В аптечке должен быть целенаправленно подобран набор перевязочных материалов, некоторых лекарств, растворов для промывания и, кроме того, ножницы, стаканы и т. д.

Царапины. В случае царапины не следует дотрагиваться до раны пальцами, а осторожно промыть ее 3 %-ным раствором пероксида водорода или другого антисептического средства. Нельзя лить йод прямо на рану, следует смазать йодом лишь края раны. Механические загрязнения следует устранить из раны, затем закрыть ее чистой марлей, поверх марли — ватой и забинтовать.

При артериальном пульсирующем кровотечении (ярко-красная кровь) следует как можно быстрее наложить жгут выше раны.

При венозном кровотечении (темно-красная кровь) следует наложить на рану сильно сжимающую повязку.

Чтобы предупредить случаи травм при работе на механических установках следует применять защитные ограждения, защитные очки, рукавицы и т. д.

Ожоги кожи. При ожогах кожи кислотами или щелочами следует осторожно снять с пострадавшего одежду и обмыть пораженную кожу большим количеством холодной воды. Не рекомендуется при этом использовать ткань или губки. Если есть уверенность, что ожог вызван щелочью, то рекомендуется поврежденное место промыть 1 %-ным водным раствором уксусной, лимонной, борной или винной кислоты.

Травма глаз. Часто предписание пользоваться при работе защитными очками не выполняется, вследствие чего происходят многочисленные травмы глаз. Особенно опасно попадание в глаза щелочи. В этом случае первая помощь заключается в промывке глаз водой. В первую очередь необходимо раскрыть сжатые веки, затем промыть глаз большим количеством чистой воды, направляя струю от носа к виску. Для этого рекомендуется пипетка, повсеместно применяемая в химических лабора-

ториях. На промытый глаз накладывают защитную повязку. Дальнейшее лечение проводит окулист.

Твердые частицы, попавшие под верхнее или нижнее веко, можно устранить с определенной осторожностью уголком влажной ткани. Частицы, торчащие в глазном яблоке, удаляет окулист.

Ожоги пищевода. Кислотные ожоги. В случае попадания кислоты в пищевод следует руководствоваться следующими рекомендациями: не вызывать рвоту; не давать для питья соды, так как выделяющийся вследствие химической реакции газ приводит к вздутию желудка: давать для питья молоко, куриный белок, растительное масло или активированный уголь; в белок четырех яиц добавляют 0,5 л воды; активированный уголь дают в виде водной взвеси.

Ожоги щелочами. При ожогах пищевода щелочами следует руководствоваться следующими рекомендациями: не вызывать рвоты; давать для питья 3 %-ный водный раствор уксусной или лимонной кислоты (сок лимона), молоко с активированным углем или яичный белок.

После оказания первой помощи следует передать пострадавшего под опеку врача. Желательна доставка врачу образца вещества, которое стало причиной ожога.

Отравление цианидами. В случае отравления цианидами следует немедленно обратиться к врачу и одновременно немедленно приступить к оказанию первой помощи, так как все решают даже секунды.

Отравление цианидами может наступить вследствие поглощения сухого или растворенного цианида, вдыхания синильной кислоты, действия цианида через кожу.

Прежде всего необходимо перенести пострадавшего в теплое помещение с чистым воздухом. Затем необходимо вызвать рвоту, вливая в рот проциями 3 %-ный раствор пероксида водорода. Ватный тампон, насыщенный раствором нитроамила из ампулы, надлежит держать под носом пострадавшего в течение 15—20 с. Эту операцию следует повторять многократно, через каждые 2 мин.

После снятия с пострадавшего одежды, пораженной цианидом, необходимо смыть с тела остатки цианида водой комнатной температуры. Эту операцию совершают в рукавицах. Если больной не дышит, необходимо применить искусственное дыхание.

Дальнейшие меры предпринимает медицинская служба. Если первая помощь, оказанная коллегами, привела к заметному улучшению состояния больного, то это не означает, что можно отказаться от помощи врача.

Описание помощи в случае отравления цианидами содержится в Инструкции 05—59 Института точной механики, а также в отраслевой норме на цианиды ВН. 66/6068-06.

Тепловые ожоги. В первую очередь необходимо погасить тлеющие части одежды, поливая их водой. При легких ожогах помогает компресс из этилового спирта, а затем повязка из чистой марли. Смазка жиром или вазелином не допускается.

При ожогах больших поверхностей всю одежду просто срезают. Если образовались пузыри, то их не следует устранять путем прокола, необходимо лишь наложить компресс из спирта, присыпать пабиамидом и закрыть марлей. Необходимо как можно быстрее передать потерпевшего под наблюдение врача.

Поражение электрическим током. Основным условием безопасности при работе является хорошее состояние электропроводки и электрических устройств, а также правильная их эксплуатация. Штепсельные вилки и розетки, провода не должны быть повреждены. Потребители тока должны быть заземлены. Запрещается не имеющим специальной квалификации производить ремонт электрических установок.

Пораженного электротоком надо мгновенно изолировать от источника тока, расстегнуть на нем одежду и производить массаж сердца, искусственное дыхание до прибытия врача.

Отравление растворителями. При отравлении органическими растворителями обязательны следующие рекомендации: вывести (или выпнести) пострадавшего на свежий воздух; снять одежду с растворителем, и обернуть пострадавшего одеялом; вызвать врача, а до его прибытия проводить искусственное дыхание; при отравлении растворителями не следует пострадавшему давать молока, масла и жиров, так как они ускоряют поглощение растворителя организмом человека; вызвать рвоту, если существует предположение, что растворитель достиг пищевода; если растворитель попал в глаза, то следует его устранять легким продуванием и промывкой водой.

ПРИЛОЖЕНИЯ

1. Плотности и соответствующие концентрации едкого натра и едкого кали.

ρ , г/см ³	Концентрация, г/л:		ρ , г/см ³	Концентрация, г/л:	
	NaOH	KOH		NaOH	KOH
1,01	9,57	11,97	1,42	548,12	594,50
1,02	18,69	23,17	1,34	566,37	611,27
1,03	27,97	34,60	1,45	603,91	645,19
1,05	47,30	57,98	1,47	642,82	679,59
1,10	99,00	119,50	1,48	662,63	696,86
1,20	216,24	253,94	1,49	682,61	714,31
1,30	352,44	401,65	1,50	702,96	731,82
1,40	512,64	561,12			

2. Плотность водного раствора сульфата никеля при 18 °С

ρ , г/см ³	NiSO ₄ ·7H ₂ O, г/л	ρ , г/см ³	NiSO ₄ ·7H ₂ O, г/л
1,000	18,31	1,133	246,8
1,020	37,02	1,158	294,2
1,042	75,64	1,183	346,6
1,063	115,8	1,209	394,9
1,085	157,5	1,235	448,2
1,109	201,3	1,262	503,8

3. Плотность водного раствора сульфата меди при 18 °С

ρ , г/см ³	CuSO ₄ ·5H ₂ O, г/л	ρ , г/см ³	CuSO ₄ ·5H ₂ O г/л
1,009	15,78	1,107	173,2
1,019	31,88	1,131	212,3
1,040	65,07	1,154	252,7
1,062	99,63	1,180	295,3
1,084	135,7	1,206	339,6

4. Допустимая нагрузка некоторых гальванических ванн по току, А/л: цианидного цинкования — ~0,6; цианидного кадмирования — ~0,5; цианидного с нагревом (или кислого) меднения — ~0,4; блестящего никелирования — ~0,6; декоративного хромирования — ~1,5; функционального хромирования — ~2,0,

5. Температура по шкалам Фаренгейта, Цельсия и Кельвина

$t, ^\circ\text{F}$	$t, ^\circ\text{C}$	T, K	t, F	$t, ^\circ\text{C}$	T, K
-30	-34,44	238,71	200	93,33	366,48
-20	-28,89	244,26	210	98,89	372,04
-10	-23,33	249,82	220	104,44	377,59
0	-17,78	255,37	230	110	383,15
10	-12,22	260,93	240	115,56	388,71
20	-6,67	266,48	250	121,11	394,26
30	-1,11	272,04	260	126,67	399,82
40	4,44	277,59	270	132,22	405,37
50	10	283,15	280	137,78	410,93
60	15,56	288,71	290	143,33	416,48
70	21,11	294,26	300	138,89	422,04
80	26,67	299,82	310	154,44	427,59
90	32,22	305,37	320	160	433,15
100	37,78	310,93	330	165,56	438,71
110	43,33	316,48	340	171,11	444,26
120	48,89	322,04	350	176,77	449,82
130	54,44	327,59	360	182,22	455,37
140	60	333,15	370	187,78	460,93
150	65,56	338,71	380	193,33	466,48
160	71,11	344,26	390	198,89	472,04
170	76,67	349,82	400	204,44	477,59
180	82,22	355,37	410	210	483,15
190	87,78	360,93	420	215,56	488,71

6. Пересчет минут в часы

Мину- ты	Часы	Мину- ты	Часы	Мину- ты	Часы	Мину- ты	Часы
1	0,0166	16	0,2666	31	0,5166	46	0,7666
2	0,0333	17	0,2833	32	0,5333	47	0,7833
3	0,0500	18	0,3000	33	0,5500	48	0,8000
4	0,0666	19	0,3166	34	0,5666	49	0,8166
5	0,0833	20	0,3333	35	0,5833	50	0,8333
6	0,1000	21	0,3500	36	0,6000	51	0,8500
7	0,1136	22	0,3666	37	0,6166	52	0,8666
8	0,1333	23	0,3833	38	0,6333	53	0,8833
9	0,1500	24	0,4000	39	0,6500	54	0,9000
10	0,1666	25	0,4166	40	0,6666	55	0,9166
11	0,1833	26	0,4333	41	0,6833	56	0,9333
12	0,2000	27	0,4500	42	0,7000	57	0,9500
13	0,2166	28	0,4666	43	0,7166	58	0,9666
14	0,2333	29	0,4833	44	0,7333	59	0,9833
15	0,2500	30	0,5000	45	0,7500	60	1,000

7. Содержание металла в некоторых солях, применяемых в гальванических цехах

Название соли	Формула	Содержание металла, %
Хлорид олова	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	52,6
Хлорид никеля	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	24,5
Хлорид серебра	AgCl	75,3
Хлорид золота	$\text{AuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	58,0
Хромовый ангидрид	CrO_3	52,0
Цианид цинка	$\text{Zn}(\text{CN})_2$	55,6
Цианид меди	CuCN	70,9
Цианид серебра	AgCN	80,5
Дицианоаурат калия	$\text{KAu}(\text{CN})_2$	68,3
Станат олова	$\text{Na}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$	40,5
Сульфат цинка	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	22,7
Сульфат кадмия	$3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	43,8
Сульфат меди	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	25,4
Сульфат никеля	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	20,9
Оксид цинка	ZnO	80,2
Оксид кадмия	CdO	87,5
Карбонат меди, оснoвнoй	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	53,5
Карбонат никеля, оснoвнoй	$2\text{NiCO}_3 \times$ $\times 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	44,0

8. Масса проволоки в зависимости от диаметра

Диаметр проволоки, мм	Масса проволоки, г/м			
	стальной	латунной	медной	алюминиевой
0,10	0,062	0,067	0,069	0,021
0,20	0,247	0,269	0,280	0,084
0,30	0,555	0,605	0,629	0,189
0,40	0,987	1,076	1,118	0,336
0,50	1,542	1,681	1,748	0,524
0,60	2,219	2,420	2,516	0,755
0,70	3,021	3,224	3,425	1,042
0,80	3,946	4,208	4,474	1,342
0,90	4,994	5,446	5,662	1,699
1,00	6,166	6,723	6,990	2,097
1,10	7,460	8,135	8,458	2,537
1,20	8,878	9,681	10,066	3,020
1,30	10,350	11,362	11,813	3,544
1,40	12,007	13,177	13,701	4,110

9. Используемые названия и формулы упоминаемых веществ: ангидрит — сульфат кальция, CaSO_4 ; антихлор — бисульфит натрия, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; арсеник — мышьяковистый ангидрид, As_2O_3 ; цинковые белила — оксид цинка, ZnO ; бикарбонат — бикарбонат натрия, NaHCO_3 ; бисульфат — кислый сульфат натрия, NaHSO_4 ; бисульфит — кислый сульфит натрия, NaHSO_3 ; боракс — тетраборат натрия, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; пиролюзит — диоксид марганца, MnO_2 ; бурая жидкость — 8 %-ный водный раствор основного ацетата алюминиевого; отбеливающий хлорид — гипохлорид — хлорид кальция, $\text{Ca}(\text{ClO})\text{Cl}$; свинцовый сахар (уксуснокислый свинец) — ацетат свинца, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; формалин — водный раствор формальдегида: глет — оксид свинца, PbO ; каломель — хлорит ртути, Hg_2Cl_2 ; карборунд — карбид кремния, SiC ; корунд — оксид алюминия, Al_2O_3 ; прусская кислота — циановодород, HCN ; ляпис — нитрат серебра, AgNO_3 ; известковое молоко — взвесь гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в воде; пергидроль — 30 %-ный водный раствор пероксида водорода (H_2O_2); поташ — карбонат калия, K_2CO_3 ; нашатырь — хлорид аммония, NH_4Cl ; кальцинированная сода — безводный карбонат натрия, Na_2CO_3 ; каустическая сода — едкий натр, NaOH ; бертолетова соль — хлорат калия, KClO_3 ; глауберова соль — сульфат натрия, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; горькая соль — сульфат магния, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; сулема — хлорид ртути, HgCl_2 ; гашеная известь — гидроксид кальция, $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Библиографический список*

1. Biestek T., Weber J.: Powloki konwersyjne. Warszawa. WNT 1963.
2. Bilfinger R., Zimmer W.: Tabellenbuch für die Galvanotechnik. Berlin. VEB Verlag Technik 1961.
3. Brenner A: Electrodeposition of Alloys. New York. Academic Press 1963.
4. Krämer O.: Metallfärbung und Metallüberzüge ohne Stromquelle. Saulgau/Württemberg. Eugen G. Leuze Verlag 1956.
5. Лобанов С. А.: Практические советы гальванотехнику. Ленинград. Машиностроение. 1983.
6. Normy amerykańskie. Specifications and Tests for Electrodeposited Metallic Coatings. Philadelphia. American Society for Testing Materials. 1961.
7. Praktische Galvanotechnik. Wyd. 3. Praca zbiorowa. Saulgau/Württemberg. Eugen G. Leuze Verlag 1975.
8. Poradnik galwopotchnika. Praca zbiorowa. Warszawa. WNT, w druku.
9. Modern Electronting. Praca zbiorowa. J. Wiley and Sons New York, London, Sydney, Toronto 1974.
10. Metal Finishing Guidebook and Directory. zbiorowa. New Jersey. Metals and Plastics Publications 1983.
11. Socha J.: Złocenie galwaniczne. Warszawa. Instytut Mechaniki Precyzyjnej 1979.
12. Szmidt K., Zak T.: Konserwacja i regeneracja ważniejszych kapieli galwanicznych. Wyd. 3. Warszawa. WNT, 1968.

* Дан в соответствии с оригиналом.